This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 3508.98.2

Bound
AUG 28 1900

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).

13 July 1898 — 2 June 1900

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Chem 3508.98

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ERSTES HEFT

DIE CHEMISCHE DYNAMIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

Digitized by Google

ANKÜNDIGUNG.

In den hiermit dem Druck übergebenen Vorlesungen (vorgetragen in Berlin 1896/97) sind die Experimentaluntersuchungen vorgeführt, welche für den Ausbau der Chemie auf physikalisch-mathematischer Basis wesentlich waren. Die angeknüpfte theoretische Entwickelung ist beschränkt auf dasjenige, was bisher direkten Anschluſs in den Thatsachen findet; ebenso ist von den Thatsachen nur soviel vorgeführt, als bisher im Bereich der physikalisch-mathematischen Behandlung liegt.

In dieser Weise ist es möglich, ein Gesamtbild zu erhalten von demjenigen, was durch die Zusammenwirkung der Chemie mit Physik und Mathematik erreicht wurde; damit ist gleichzeitig der Kernpunkt der sogenannten physikalischen Chemie berührt.

Braunschweig, im Februar 1898.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Digitized by Google

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

ERSTES HEFT

DIE CHEMISCHE DYNAMIK

Digitized by Google

Digitized by Google

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ERSTES HEFT

DIE CHEMISCHE DYNAMIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

Digitized by Google

Gem 3508. 98.2

891.33

HARVARD COLLEGE
JUL 13 1898
LIBRARY.

(1)

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Digitized by Google

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit giebt die Vorlesungen wieder, die als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ an der Universität Berlin von mir abgehalten wurden. Thatsächlich enthält sie noch etwas mehr, da es bei der knapp bemessenen Zeit nur möglich war, einige Hauptpunkte herauszugreifen, um bei einstündiger Vorlesung in der Spanne von vier Semestern das ganze Gebiet zu durchstreifen. So mag denn das kleine Buch vielleicht ein willkommener Leitfaden sein für denjenigen, der speciell auch die neuesten Errungenschaften der physikalischen Chemie sich aneignen will.

Charlottenburg, im Januar 1898.

J. H. van 't Hoff.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNIS DES ERSTEN TEILES.

Seite

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise 1

Erster Teil.

Die chemische Dynamik.

Inhalt und Einteilung 3

I. Das chemische Gleichgewicht 3

§. 1. Das chemische Gleichgewicht, in seiner äufseren Erscheinung betrachtet. Anschlufs an die Physik. Thermodynamische Anwendung 5

A. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einheitlichen Körper 5

B. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einzigen Körper 14

C. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar 22

1. Die einfache Löslichkeit 23

a. Die Löslichkeitsbestimmung 24

Die Konzentration bei der einfachen Löslichkeit, thermodynamisch betrachtet 28

b. Die Tension bei der einfachen Löslichkeit 32

α) Die Maximaltension; thermodynamische Anwendung 32

β) Die Tension der ungesättigten Lösung 36

2. Die gegenseitige Löslichkeit 38

a. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten 38

b. Die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Tension 42

3. Die völlige Mischbarkeit 42

4. Interessante Specialfälle. Benzoësäure (resp. Salicylsäure) und Wasser 47

5. Interessante Specialfälle. Feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen 49

D. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar 51

Digitized by Google

Seite

1. Die Maximaltension bei Hydraten 51
2. Plötzliche Änderung der Maximaltension. Darstellung von Hydraten 54
3. Existenz und Abwesenheit von intermediären Hydraten . 57
4. Schmelzerscheinung bei krystallwasserhaltigen Salzen. Übersättigte Lösungen 58
5. Die völlige Schmelzung eines Hydrats und die Existenz von zwei gesättigten Lösungen bei derselben Temperatur 62
6. Einblick in das Gesamtverhalten zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken. Chlor und Jod 67

E. Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern. Physikalische Gleichgewichtserscheinungen 73

F. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern 75

1. Der Schönit, $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$ 76
   Die zwei Umwandlungen des Schönits 76
   Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser 77
   Löslichkeitsbestimmungen 78
   Umgebung des Schönitfeldes 80
2. Die Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid, Salzsäure und Wasser 84

G. Gleichgewichtserscheinungen bei vier Körpern 90

§. 2. Das chemische Gleichgewicht vom molekularmechanischen Standpunkte 97

A. Das homogene Gleichgewicht 98

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur 98
   a. Gleichgewicht in Gasen, theoretisch erörtert 98
   b. Gleichgewicht in Gasen. Anwendung 103
      α) Die direkte Analyse. Gleichgewicht im Jodwasserstoffgas 103
      β) Die indirekte Analyse. Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmung. Stickstoffperoxyd . . 105
   c. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten, theoretisch erörtert 107
   d. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten. Anwendungen 108
      α) Die direkte Analyse. Das Esterifikationsgleichgewicht 108
      β) Die indirekte Analyse. Kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds . 110
   e. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Halbelektrolyten, theoretisch erörtert 112
   f. Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbelektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Leitfähigkeitsbestimmung 114
   g. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Elektrolyten, theoretisch erörtert 118

Digitized by Google

Seite

h. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Katalyse. Wirkung von Acetaten auf Essigsäure 119
i. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Die Hydrolyse 121
α) Hydrolyse der Salze von schwachen Basen und starken Säuren 122
β) Hydrolyse der Salze von starken Basen und schwachen Säuren 124
γ) Hydrolyse der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen 125
δ) Die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse 126
k. Die Avidität 130
l. Der doppelte Umtausch 134
2. Einfluſs der Temperatur auf das homogene Gleichgewicht 136
a. Die Gase, theoretisch erörtert 136
b. Die Gase. Anwendungen. Das Stickstoffperoxyd . . . 139
c. Die Lösungen von Nichtelektrolyten. Die Esterifikation 141
d. Die Lösungen von Halbelektrolyten 142
B. Das heterogene Gleichgewicht 143
1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur 143
a. Anwesenheit von Gasen 143
b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten 145
c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten 146
d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten 147
2. Einfluſs der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht 149
a. Anwesenheit von Gasen 149
b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten 150
c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten. Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation des Wassers 151
d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten. Einfluſs der Temperatur auf die Löslichkeit von wenig löslichen Salzen 153
C. Allgemeine Schlufsfolgerungen. Anschluſs an die früher erhaltenen Gesetzmäſsigkeiten und Erweiterung derselben . 154
1. Allgemeine Schlufsfolgerungen 155
a. Einfluſs von Volumänderung und Druck auf das chemische Gleichgewicht 155
b. Einfluſs von Temperaturänderung auf das chemische Gleichgewicht 157
2. Anschluſs an die früher erhaltenen Gesetzmäſsigkeiten . . 160

II. Die Reaktionsgeschwindigkeit 170

§. 1. Gesetzmäſsigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit 171
A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht 171
1. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Mechanische Affinitätsmessung 172

Digitized by Google

Seite

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Elektrische Affinitätsmessung 178
3. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in nicht kondensierten Systemen (verdünnten Gasen oder Lösungen) 181
B. Reaktionskinetik 185
1. Die monomolekulare Reaktion (Zersetzung des Arsenwasserstoffs) 185
2. Die bimolekulare Reaktion 187
3. Die trimolekulare Reaktion 191
4. Bestimmung der Molekülzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt 193
5. Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante 198
6. Natur der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmenden Wirkungen 202
a. Natur der hemmenden Wirkungen bei physikalischen Zustandsänderungen 202
α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung . . . 202
β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung . . 203
γ) Kapillare Einflüsse 203
b. Natur der hemmenden Wirkungen bei chemischen Zustandsänderungen 203
α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung . . . 204
β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung . . 205
γ) Kapillare Einflüsse 205
δ) Hemmende Einflüsse, welche für die chemische Umwandlung charakteristisch erscheinen 205
7. Schlufsfolgerungen in Bezug auf Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten 209
§. 2. Empirisches aus der Reaktionsgeschwindigkeitslehre 210
A. Einfluſs von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit 210
1. Einflüsse, die nur die Geschwindigkeit, nicht das Gleichgewicht ändern 210
a. Kontaktwirkung 210
b. Wirkung von Feuchtigkeitsspuren 212
2. Einflüsse, die sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Gleichgewicht wirken 213
a. Änderung der Geschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen 214
b. Änderung der Geschwindigkeit durch Änderung des Lösungsmittels 216
c. Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel 217
B. Einfluſs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit . 222
1. Thatsachenmaterial 222
Bestimmung und Ausdruck des Temperatureinflusses . 222
2. Der Einfluſs von Temperatur auf Geschwindigkeit vom theoretischen Standpunkte 226

Digitized by Google

Seite

Die Geschwindigkeit im Umwandlungselemente und die Erstarrungsgeschwindigkeit 226
Der Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen 227
3. Die Entzündungstemperatur 231
C. Einfluſs von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit 233
1. Thatsachenmaterial 235
2. Theoretische Erörterungen über den Druckeinfluſs . . . 236
Das Umwandlungselement 236
Verdünnte Lösungen 237
3. Entzündungsdruck 238
D. Die fortschreitende Reaktionswelle 240
1. Die fortschreitende Verbrennung 240
a. Verbrennungstemperatur 240
b. Entzündungstemperatur 243
c. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 245
2. Die Explosionswelle 247
a. Druck, welcher die Reaktion einleitet 248
b. Druck, durch die Reaktion erzeugt 248
c. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle 251

Digitized by Google

Digitized by Google

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anklebt, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, daſs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Geeignet für meine Vorlesungen schien mir aus diesem Grunde die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie“ befolgte Behandlungsweise, wobei das Ganze in Statik und Dynamik zergliedert wird. Die Statik behandelt dann den einheitlichen Körper, also Ansichten über den Bau der Materie, Molekular- und Atomauffassung, Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Beigefügt habe ich dann eine dritte Abteilung, worin Vergleich von Körper zu Körper Hauptzweck ist, also Beziehungen zwischen Eigenschaften, chemisch sowie physikalisch, und Zusammensetzung.

Diese Einteilung habe ich auch bei Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung gemacht. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch Anschluſs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, stellt sie sich in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes und scheint dazu mehr und mehr berufen. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Erster Theil. Die chemische Dynamik.

Zweiter Theil. Die chemische Statik.

Dritter Theil. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung

Digitized by Google

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und dann auch wesentlich nur die molekulare Auffassung hinzu tritt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die verwickelten damit zusammenhängenden Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meistens noch ganz ins Dunkle gehüllte Problem der Beziehungen von Körper zu Körper.

Ein paar Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik mit einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt bei Berücksichtigung, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik Bedenkliches wesentlich nur für den Chemiker, der nicht physikalisch etwas vorgebildet ist und auch noch nicht die Hauptzüge seines eigenen Gebietes beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall ausgehend, entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung. Dem im Vorwort erwähnten Zweck entsprechend, ist als specieller Fall womöglich dasjenige gewählt, was im eigenen Laboratorium gelegentlich zur Untersuchung kam.

Digitized by Google

Erster Teil.

Die chemische Dynamik.

Inhalt und Einteilung. Wenn auch die chemische Dynamik dem Namen nach in erster Linie dem Problem der chemischen Umwandlung sich widmet, so wird doch bei deren Behandlung hier der Endzustand dieser chemischen Umwandlung, also das chemische Gleichgewicht, in den Vordergrund zu stellen sein. Diese Behandlungsweise entspricht ganz dem Arbeitsplan, wie es einleitend entwickelt wurde und wobei eben betont war, dafs die chemische Dynamik voran zu stellen ist, weil sie durch die dahin gehörige Lehre des chemischen Gleichgewichts und deren Anschlufs an die Thermodynamik der Chemie einen sicheren Boden gewährt.

Indem also die Lehre des chemischen Gleichgewichts vorangeht, kommt als zweite Abteilung der Vorgang, wodurch dieser Endzustand erreicht wird, also die chemische Reaktion. Ein neuer Faktor, die Zeit, tritt dann hinzu und die Hauptaufgabe gilt den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit, in möglichst engem Anschlufs an die des Gleichgewichts. Naturgemäfs liegen also folgende Kapitel vor:

I. Das chemische Gleichgewicht.
II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

I. Das chemische Gleichgewicht.

Wie jede Naturerscheinung, läfst sich auch die Erscheinung des chemischen Gleichgewichtes von zwei wesentlich verschiedenen Gesichtspunkten auffassen; beide Auffassungen, die sich bis jetzt

Digitized by Google

gegenseitig ergänzen, könnte man als thermodynamische und molekulare oder atomistische umschreiben.

Einerseits kann man die chemische Gleichgewichtserscheinung rein äufserlich auffassen, ohne an irgend einen derselben zu Grunde liegenden Mechanismus zu denken. Betrachten wir z. B. die Zersetzung des Schwefelammoniums:

$$NH_3S = NH_3 + H_2S,$$

die bekanntlich bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen Verbindung und der gasförmigen Spaltprodukte bei einer bestimmten Maximaltension dieser letzteren abschliefst; in dieser Zersetzung erblickt man vom ersten Standpunkte einfach Bildung bis zu einer gewissen Grenze eines Dampfes aus einem gleich zusammengesetzten festen Körper. Druck, Volumen, Temperatur, Aggregatzustand, empirische Zusammensetzung, das sind dann die rein experimentell bestimmbaren Faktoren, womit man sich begnügt. Die Beziehung zur physikalischen Erscheinung des Verdampfens liegt dann auf der Hand und das verbindende Glied bilden die in beiden Fällen anwendbaren thermodynamischen Grundsätze.

Weiter läfst sich die Sache verfolgen, falls man den sich abspielenden Mechanismus mit in Betracht zieht und speciell bei der chemischen Gleichgewichtserscheinung fällt dann dieser ins Gewicht. Schon der Ruhezustand, welcher beim Erreichen der Maximaltension eine verdampfende Flüssigkeit charakterisiert, ist wohl nur ein scheinbarer, auf gleichzeitiger und gleichmäfsiger Dampfbildung und Kondensation beruhend, und beim Schwefelammonium fügt sich noch mehr hinzu, da eben die Dampfbildung von einer Spaltung in Schwefelwasserstoff und Ammoniak herrührt. Und praktischen Wert bekommt diese Erkennung da, wo es sich um den Einflufs handelt, welchen ein Zusatz von Ammoniak z. B. auf den Gleichgewichtszustand hat. So läfst sich daher die zweite Hauptaufgabe umschreiben als genauere Kenntnis der homogenen Mischungen und der Gleichgewichtserscheinungen, welche sich darin abspielen.

Unverkennbar ist das Bestreben der Neuzeit, allmählich die erste, rein thermodynamische Auffassung, auf Kosten der zweiten, der molekularen, zu entwickeln, was beim immerhin

Digitized by Google

hypothetischen Charakter der letzteren seine Berechtigung hat. Aber noch steht die letzte als einstweilen notwendige aufrecht und wir wollen diesem Standpunkte entsprechend die chemischen Gleichgewichtserscheinungen auch ferner durch ein Symbol vorstellen, welches dasjenige, was vom Mechanismus zu denken ist, bildlich ausdrückt.

Das Gleichgewicht bei Schwefelammoniumzersetzung läfst sich dann folgenderweise veranschaulichen:

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S,$$

wo die entgegengesetzten Pfeile die beiderseitig vor sich gehenden gedachten Verwandlungen vorstellen, während die Formeln einen Einblick in die Zusammensetzung der Dampfmischung gewähren.

§. 1. Das chemische Gleichgewicht, in seiner äufseren Erscheinung betrachtet. Anschlufs an die Physik. Thermodynamische Anwendung.

A. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einheitlichen Körper.

Um die Gleichgewichtserscheinungen zunächst in deren einfachster Form vorzuführen, seien die Änderungen verfolgt, deren ein bestimmter Körper fähig ist, der nur physikalisch sich zu ändern vermag und wo es sich also wesentlich um die verschiedenen Aggregatzustände handelt. Ein Bild der für unseren Zweck wesentlichen Erscheinungen sei an Hand der Beobachtungen von Ramsay[1]) und Fischer[2]), zunächst über die Verdampfung, entwickelt. Die Einzelheiten der Methode, als mehr von rein physikalischem Interesse, seien nur kurz erwähnt; es handelte sich bei den ersteren Beobachtungen um Maximaltensionsbestimmung am Benzol; sie wurde von Ramsay auf sog. dynamischem Wege, d. h. durch Siedepunktsbestimmung bei konstantem Druck, ausgeführt; von Fischer auf sog. statischem Wege ermittelt, also durch Tensionsbeobachtung bei bekannter Temperatur. Das Resultat sei in Millimetern Quecksilber gegeben:

[1]) Phil. Mag. 23, 61. — [2]) Wied. Ann. 28, 400.

Digitized by Google

Temperatur	Druck (Fischer)	Druck (Ramsay)
0°	26,4	26,54
1	27,87	28,04
2	29,43	29,61
3	31,1	31,26
4	32,84	32,99
5	34,68	34,8
6	36,6	36,69

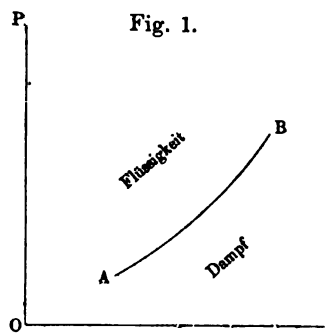
Im wesentlichen stimmen also beide Angaben überein, entsprechend dem Gesetz, daſs das Sieden eintritt, sobald die Maximaltension dem Druck der Umgebung gleichkommt.

Führen wir jetzt die weiteren Angaben von zehn zu zehn Grad an, um den Hauptcharakter der Tensionskurve ersichtlich zu machen:

Temperatur	Druck	Differenz für 10° Unterschied	Quotient für 10° Differenz
10°	45,19		
		28,94	1,64
20	74,13		
		43,32	1,58
30	117,45		
		62,75	1,53
40	180,2		
		88,1	1,49
50	268,3		
		120,21	1,45
60	388,51		
		159,65	1,41
70	548,16		
		206,84	1,38
80	755		

Es zeigt sich, daſs die Tensionsdifferenz für 10° Unterschied stark ansteigt, daſs jedoch der Quotient sich nicht so sehr bedeutend ändert und nur allmählich etwas sinkt. Auf diese Eigentümlichkeit sei schon jetzt Nachdruck gelegt, weil dieselbe sich, und aus faſslichem Grunde, bei den chemischen Gleichgewichtserscheinungen, sogar bei der Reaktionsgeschwindigkeit, wiederfindet. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen Druck P, als Ordinate, und Temperatur T, als Abscisse, wiedergiebt, hat also die bekannte Form der Linie AB in Fig. 1, und wir können beifügen, daſs das Zeichenfeld, welches sämtliche Möglichkeiten

Fig. 1.



Digitized by Google

von Druck und Temperatur enthält, durch diese Linie AB in zwei Hälften geteilt wird, deren untere den Umständen, wobei Benzol als (ungesättigter) Dampf, und deren obere denjenigen entspricht,

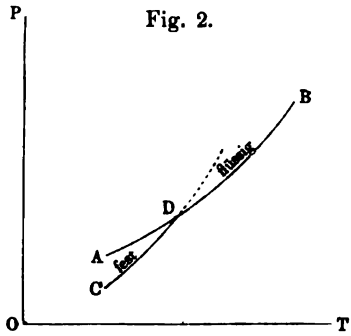


Fig. 2.

wobei es als (mehr oder weniger komprimierte) Flüssigkeit besteht, während nur die Grenzlinie das Vorhandensein beider Zustände vorstellt.

Fügen wir jetzt auch das feste Benzol hinzu, unter Hinzuziehung der jüngsten sehr genauen Angaben von Ferche [1]) und stellen wir die diesbezüglichen Angaben neben diejenigen (ebenfalls durch Ferche bestimmt) für die flüssige Substanz, bei entsprechenden Temperaturen, wo also diese Substanz in unterkühltem Zustande sich befindet:

Temperatur	Tension (flüssig)	Tension (fest)
0^0	26,6	24,61
1	28,1	26,31
2	29,65	28,17
3	31,3	30,18
4	33,06	32,34
5	34,93	34,64
5,58	36,06	36,06

Stellen wir auch dies graphisch durch die Fig. 2 vor, so kommen die zwei wesentlichen Ergebnisse des obigen scharf zum Ausdruck:

1. Beim Schmelzpunkt D (unweit $5{,}58^0$) [2]) werden die Tensionen des festen und flüssigen Körpers gleich;

2. Unterhalb des Schmelzpunktes hat der feste Körper die kleinere Tension, CD; oberhalb desselben würde, falls existenzfähig, dem festen Körper die gröfsere Tension zukommen.

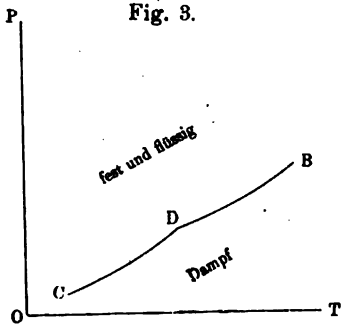
Der Schmelzpunkt stellt sich somit als ein Schneidepunkt zweier Tensionskurven heraus [3]).

[1]) Inaugural-Dissertation. Halle 1890. — [2]) Direkte Bestimmung ergab $5{,}455^0$. — [3]) Beiläufig sei erwähnt, dafs durch Bremer-Froweins Differentialtensimeter (Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 5) obiges Resultat wohl noch genauer bestimmbar wäre.

Digitized by Google

Beiden Resultaten kommt offenbar allgemeine Gültigkeit zu; denken wir uns doch getrennt neben einander im Vakuum festes und flüssiges Benzol, so wird durch eine Art Destillation die Umwandlung in der Richtung desjenigen mit kleinster Tension erfolgen; also bei Tensionsgleichheit (unweit 5,58° im obigen Fall) keine Umwandlung, mit anderen Worten Gleichgewicht zwischen fest und flüssig, entsprechend dem beim Schmelzpunkte bestehenden Zustande. Unterhalb des Schmelzpunktes, wo die Tension des festen Benzols die kleinere ist, muss eine Destillation von flüssig nach fest, resp. ein Erstarren erfolgen, während oberhalb dieses Schmelzpunktes das Umgekehrte vorauszusehen ist.

Fig. 3.



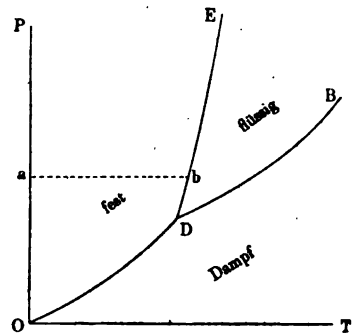
Betrachten wir schliefslich noch das Kurvenbild der Fig. 2 unter Berücksichtigung der Stabilität, welche den dadurch vorgestellten Zuständen entspricht. Die dem, in Berührung mit gesättigtem Dampf befindlichen, flüssigen Zustande entsprechende Kurve AB zerfällt durch Schneidung mit CD in zwei Teile: der obere, DB, entspricht dem flüssigen Benzol oberhalb des Schmelzpunktes, also einem stabilen Zustande; der untere, AD, im Gegenteil entspricht der Flüssigkeit unterhalb deren Schmelzpunktes, dem unterkühlten Zustande also, welcher durch Berührung mit der kleinsten Menge festen Benzols oder durch Bewegung zum Erstarren kommt und demnach als instabil bezeichnet werden kann. Das auf den festen Zustand sich beziehende Stück CD läfst sich als Kurve ebenfalls durchführen, bezieht sich dann jedoch rechts von D auf den festen Zustand oberhalb des Schmelzpunktes, wo nicht nur von instabil, sondern auch von nicht realisierbar die Rede ist, es würde z. B. Eis oberhalb 0° entsprechen.

Da es sich im Nachfolgenden in erster Linie um stabile Zustände handelt, wollen wir in Fig. 3 nur die Kurventeile CD und DB hineinbringen. Das Zeichenfeld wird dann wiederum in eine obere und untere Hälfte geteilt, wovon letztere, unter-

Digitized by Google

halb CDB gelegen, sich wie früher (Fig. 1) auf (ungesättigten) Dampf bezieht; die obere bezieht sich jedoch jetzt nicht nur auf die flüssige, sondern auch auf die feste Substanz, und es handelt sich noch um die Grenzlinie zwischen beiden. Dafs dieselbe von D ausgeht, ist einleuchtend und die Fortsetzung nach oben entspricht einer Reihe von Schmelzpunkten bei allmählich steigendem Druck, die ebenfalls von Ferche bestimmt wurden. Durch den höchsten Druck von 3742,7 mm, welcher bei dieser Untersuchung zur Geltung kam, wurde der Schmelzpunkt nur um 0,143° erhöht. Die Grenzlinie zwischen fest und flüssig steigt also fast vertikal, etwas nach rechts gehend, wie es die Fig. 4 durch DE zum Ausdruck bringt.

Fig. 4.



Diese Berücksichtigung des Einflusses von Druck auf Schmelzpunkt bringt nun noch eine genauere Umschreibung des Punktes D mit sich. Bis dahin ist derselbe einfach als dem Schmelzpunkte entsprechend bezeichnet; es entspricht dieser Punkt D jedoch nur dem Schmelzpunkt bei einem ganz bestimmten Druck und zwar demjenigen der Maximaltension. Der gewöhnliche, beim Atmosphärendruck beobachtete Schmelzpunkt entspricht offenbar Punkt b, den man durch Konstruktion erhält, indem von O aus vertikal ein Stück Oa, entsprechend Atmosphärendruck, ausgemessen und dann die Horizontale ab gezogen wird. Praktisch ist die Differenz unbedeutend und beträgt im gewählten Falle, bei Benzol, 0,03°, um welche Differenz der D entsprechende Schmelzpunkt niedriger liegt als der gewöhnlich beobachtete. Theoretisch kommt jedoch eine wichtige Thatsache hinzu: es ist D der einzig mögliche Punkt, bei dessen Temperatur nebeneinander, im Gleichgewicht, die drei Zustände fest, flüssig und dampfförmig, bestehen können; D wird dem entsprechend als Tripelpunkt bezeichnet.

Digitized by Google

Der Einblick vereinfacht sich noch durch die Bemerkung, dafs die Figur einerseits Felder enthält, anderseits Linien, welche diese Felder begrenzen und schliefslich den Punkt, wo diese Linien zusammentreffen. Die Felder beziehen sich auf die Umstände, wo das Benzol nur in einem Zustande, sei es fest, flüssig oder dampfförmig, besteht; die Linien auf diejenigen, wo zwei Zustände möglich sind, zu Kombinationen von flüssig und dampfförmig, fest und flüssig oder fest und dampfförmig; im Schnittpunkt schliefslich und unter den darin bezeichneten Umständen allein existieren nebeneinander fest, Flüssigkeit und Dampf.

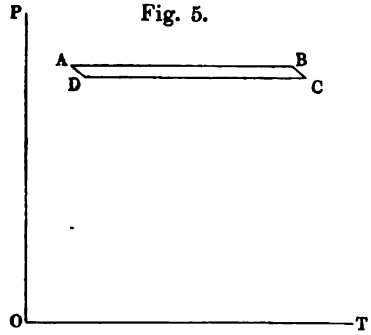
Vervollständigen wir schliefslich das Zeichenfeld, indem wir, von *D* ausgehend, die Kurven möglichst weit durchführen, so ist *ein* Ergebnis sofort ersichtlich: die Grenze zwischen flüssig und ~~fest~~ verschwindet beim kritischen Punkt, also für Benzol bei einer Temperatur von 280,6° und bei einem Druck von 49,5 Atmosphären; dort schliefst also die Grenzlinie von *D* nach rechts gehend in *B* ab und rechts davon fliefsen Dampffeld und Flüssigkeitsfeld zusammen. Die von *D* nach links ausgehende Linie, entsprechend Maximaltension der festen Substanz, läfst sich auch durchführen, indem die obige empirische Bemerkung zu Hülfe gezogen wird, dafs eine gleiche Temperaturdifferenz einem gleichen Tensionsquotienten entspricht; demnach geht die Tension also niemals auf Null herunter, kommt aber diesem Nullwert allmählich so nahe, dafs wir, falls der Ausgangspunkt *O* der Zeichnung beim absoluten Null gewählt wird, ganz ruhig auch den Anfangspunkt dieser Tensionskurve nach *O* verlegen können [1]). Dann bleibt noch die aufsteigende Kurve *DE*, welche die Grenze zwischen fest und flüssig bildet, zu verfolgen; deren Endpunkt ist bis dahin nicht erreicht, aber als möglich, vielleicht gar als wahrscheinlich mag dahin gestellt werden, dafs auch flüssig und fest bei bestimmter Temperatur und Druck für jeden Körper ihre scharfe Differenz einbüssen werden, um in einem amorphen halbfest, halbflüssigen Zustand zusammenzukommen. In der Zeich-

[1]) Später wird sich herausstellen, dafs theoretische Andeutungen vorliegen, wonach eben beim absoluten Nullpunkt die Tension auch auf Null herabsinkt.

Digitized by Google

nung soll dies durch den Endpunkt E angedeutet sein, mit der Bemerkung, daſs es Spring gelungen zu sein scheint, diesen Punkt zu überschreiten, indem Pulver von festen Metallen dem von ihm angewandten Druck von mehr als 1000 Atmosphären ausgesetzt, durch Homogenität, krystallinisches Gefüge u. s. w. ganz den Eindruck machten, als wären sie geschmolzen gewesen (Lehmanns flieſsende Krystalle).

Fig. 5.



Betrachtet man diese Thatsachen und deren graphische Darlegung von thermodynamischer Seite, so führt der bekannte, auf Verdampfung angewandte reversible Kreisprozeſs sofort zum Ziel. Wir verdampfen bei T z. B. 1 kg Benzol unter konstantem Maximaldruck; die entsprechende Volumvergröſserung V Mr^3 ist in Fig. 5 durch AB vorgestellt. Wir lassen den Dampf sich ohne Wärmeabgabe oder -aufnahme um $d.T$ abkühlen, wobei Druck und Volumen durch BC vorstellbar sind; die beiden Vorgänge im umgekehrten Sinne, CD und DA, schlieſsen dann den Kreisprozeſs ab, worin $ABCD$ der geleisteten Arbeit entspricht, $= Vd.P$ in Kilogrammmetern, falls der Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter angegeben ist; diese Arbeit in Kalorieen kommt dann auf $AVd.P$ ($A = {}^1/_{423}$). Entsprechend dem zweiten Hauptsatz ist dann diese Arbeit gleich der zur Verdampfung bei T angewandten Wärme q, multipliziert mit dem Quotienten von Temperaturfall $d.T$ und Temperatur T; also:

$$AVd.P = q\,\frac{d.T}{T} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

Dies ist der streng gültige thermodynamische Ausdruck. Derselbe beherrscht gleichmäſsig die drei Kurven, die sich resp. auf Verdampfung des flüssigen, des festen Körpers und auf den Schmelzprozeſs beziehen; q ist je nach dem Falle die latente Verdampfungswärme des flüssigen resp. des festen Körpers, oder drittens die Schmelzwärme; V ist die der Verdampfung von

Digitized by Google

flüssig oder fest, schliefslich die Schmelzung begleitende Volumzunahme.

Wenden wir dies zunächst auf Verdampfung des flüssigen Benzols an, wobei für 5° der Druck auf 34,93 mm Quecksilber gefunden wurde, bei 5,58° auf 36,06 entsprechend einer Zunahme pro 0,58 von 1,13 mm, d. i. in Kilogrammen pro Quadratmeter $= 1{,}13 \times 13{,}6 = 15{,}37$. Der Wert $\frac{d.P}{d.T}$ wird also, falls man denselben, statt für unendlich kleine, für ziemlich kleine Druck- und Temperaturdifferenzen nimmt, $\frac{15{,}37}{0{,}58} = 26{,}5$, also:

$$A\,T\,\frac{d.P}{d.T} = \frac{273 + 5{,}29}{423}\,26{,}5 = 17{,}5.$$

Der damit zu vergleichende Wert $\frac{q}{V}$ bezieht sich auf die Verdampfungswärme und Volumzunahme, z. B. eines Kilogramms; die Verdampfungswärme ergiebt sich für 5,28° nach Regnault auf 108. Die Volumzunahme schliefslich, die Differenz der Volumina eines Kilogramms Benzoldampf im Kubikmeter bei 5,28° und 35,5 mm wird gefunden, indem nach Avogadro, Gay-Lussac und Boyle das Volumen eines Kilogramms berechnet wird aus demjenigen für Wasserstoff bei 0° und 760, also aus $\frac{1}{0{,}08956}$:

$$\frac{1}{0{,}08956}\;\frac{2\,(1 + 0{,}00366\,.\,5{,}28)}{78}\;\frac{760}{35{,}5} = 6{,}25,$$

worin 2 und 78 resp. die Molekulargewichte von Wasserstoff und Benzol. In Abzug kommt das Volumen eines Kilogramms flüssigen Benzols im Kubikmillimeter, also der noch nicht 0,002 erreichende Wert, der nur bei höchster Genauigkeit mitzurechnen ist; und so wird:

$$\frac{q}{V} = \frac{108}{6{,}25} = 17{,}3$$

wenig abweichend vom obigen Wert 17,5.

Eine bedeutende Vereinfachung stellt sich jetzt in der Grundgleichung heraus, falls die eben gemachte Anwendung der Avogadro, Gay-Lussac und Boyleschen Gesetze und der Ver-

Digitized by Google

nachlässigung des Flüssigkeitsvolumens ein für alle Mal eingeführt wird. Wir setzen dazu die eben genannte Gesetzkombination in der bekannten einfachen Form an:

$$APV = 2T,$$

wo V das Volumen eines Kilogrammmoleküls und also der vor T stehende Faktor für alle Gase und Dämpfe gleich ist (berechenbar z. B. für Wasserstoff aus den Daten: 1 Lr. wiegt bei 0° und 760 mm 0,08956 g; dadurch wird $T = 273$, $P = 10333$, $V = \frac{2}{0{,}08956}$ und somit $\frac{APV}{T} =$ annähernd 2). So entsteht aus der Grundgleichung:

$$q\frac{d.T}{T} = AVd.P = 2T\frac{d.P}{P},$$

oder

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q sich jedoch jetzt auf das Kilogrammmolekül bezieht.

Die obige Prüfung gestaltet sich jetzt viel einfacher:

$$\frac{d.P}{Pd.T} = \frac{15{,}37}{35{,}5 \,.\, 13{,}6 \,.\, 0{,}58} = 0{,}0549$$

$$\frac{q}{2T^2} = \frac{108 \,.\, 78}{2 \,.\, 278{,}28^2} = 0{,}0544.$$

Durch diese neue Gleichung ist nun aber auch ein Einblick in den Lauf der Tensionskurve gewonnen. Denn die integrierte Form, unter Annahme eines konstanten q-Wertes, was von der Wahrheit nicht weit entfernt ist:

$$l.P = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

zeigt, dafs für gleiche, z. B. 10° betragende Temperaturdifferenz der Quotient:

$$l.\frac{P_{T+10}}{P_T} = \frac{5q}{T(T+10)}$$

wegen des ziemlich hohen Wertes der absoluten Temperatur T sich nicht sehr stark ändern wird und nur mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Beiläufig sei bemerkt, dafs in dieser Gleichung auch die S. 10 beregte Wahrscheinlichkeit zum Aus-

Digitized by Google

druck kommt, daſs beim absoluten Nullpunkt der Druck verschwindet, da

$$l \cdot \frac{P_{10}}{P_0} = \frac{5q}{0.10} = \infty,$$

was nur für $P_0 = 0$ zutrifft.

B. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einzigen Körper.

Es handele sich jetzt um einen einzigen Körper, der, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, sich auch chemisch verwandeln kann, also in isomere oder polymere Formen. Betrachten wir dann nur diese chemischen Änderungen, ohne vorläufig die nebenbei möglichen physikalischen Änderungen zu berücksichtigen, so ist das Gesamtbild dem oben erwähnten vollständig gleich. Ein treffliches Beispiel, jedoch bis dahin ungenügend untersucht, bietet die gegenseitige Umwandlung von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid. Diesbezüglich ist durch die Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[1]) festgestellt, daſs zwischen Cyanursäure und Cyamelid bei gegebener Temperatur ein Gleichgewicht eintritt, das durch eine bestimmte Tension der (gasförmigen) Cyansäure bedingt ist, ganz entsprechend dem Gleichgewicht zwischen Wasser oder Eis und Dampf; nur beruht hier die Verwandlung auf chemischer Änderung, also:

H_2O (flüssig) $\rightleftarrows$ H_2O (gasförmig); oder Wasser $\rightleftarrows$ Dampf

und anderseits:

Cyanursäure $\rightleftarrows$ Cyansäure; oder $C_3N_3O_3H_3 \rightleftarrows 3\,CNOH$.

Ein entsprechendes Gleichgewicht stellt sich bei niederer Temperatur zwischen Cyamelid und Cyansäure ein und was nun die Analogie mit dem Gesamtverhalten von Wasser, Eis und Dampf vervollständigt, ist speciell die Beobachtung, daſs, je nachdem oberhalb oder unterhalb 150° gearbeitet wird, die Cyansäure sich zu Cyanursäure oder Cyamelid kondensiert. Das Gesamtbild wird also auch hier durch eine der Fig. 5 vollkommen entsprechende Fig. 6 gegeben, wo die früheren drei Felder, Dampf,

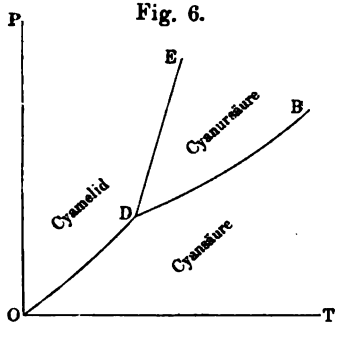
[1]) Compt. rend. 67, 1345.

Digitized by Google

Eis und Wasser, sich auf resp. Cyansäure, Cyamelid und Cyanursäure beziehen. Experimentell wurde auch die direkte Beobachtung der Verwandlung von Cyamelid in Cyanursäure, welche oberhalb 150° zu erwarten ist, ermittelt; nur die umgekehrte, welche sich unterhalb dieser Temperatur zeigen soll, steht noch aus [1]). Jedoch zweifle ich nicht, daſs mit den neuen, für kleine Substanzmengen geeigneten Dilatometern [2]) die wohl äuſserst langsam vor sich gehende Verwandlung sich feststellen läſst.

Aus diesem Vergleiche mit den physikalischen Gleichgewichts- und Umwandlungserscheinungen ergiebt sich sofort eine Haupteinteilung auf chemischem Gebiete, je nachdem es sich um Änderungen handelt, die mit der Verdampfung oder mit der Schmelzung vergleichbar sind. Erstere sind die älteren am kohlensauren Kalk zunächst studierten Fälle, und die gegenseitige Verwandlung von Cyamelid oder Cyanursäure in Cyansäure, kurz, das Studium der Kurven OD und DB bildet wohl den einfachsten denkbaren Fall; es handelt sich dabei um Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur, welche nachher öfter in Betracht gezogen werden wird. Die zweite Gruppe der mit dem Schmelzen und Erstarren vergleichbaren Fälle gehört mehr der Neuzeit an; im erwähnten Falle gilt es die gegenseitige Umwandlung von Cyamelid und Cyanursäure; es handelt sich dabei um die Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei gegebenem Druck, also Studium der Kurve DE.

Fig. 6.



Betrachtet man die Sache etwas abstrakter, so kann bemerkt werden, daſs es sich, im Fall der physikalischen wie der chemischen Umwandlung, bei den drei Kurvenstücken OD, BD, ED wesentlich um dieselbe Aufgabe handelt, und zwar Bestimmung von

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 178. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 49.

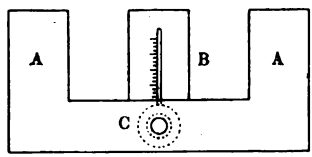
Digitized by Google

Temperatur und Druck, wobei zwei Körperzustände nebeneinander im Gleichgewicht existieren und so ist auch neben den beiden obigen Hauptmethoden eine zweite Verfahrungsweise angewandt, die in der Methodik die erwartete Analogie herbeiführt. Handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf, so kann, statt der Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur (statische Methode), die Siedetemperaturbestimmung bei gegebenem Druck durchgeführt werden (dynamische Methode). Anderseits, bei der Umwandlung von fest in flüssig kann, statt der Temperatur bei gegebenem Druck, der Druck bei gegebener Temperatur ermittelt werden, wie es de Visser[1]) mit seinem Manokryometer that. Es entsteht also folgender Überblick:

	Gleichgewicht zwischen	
	Dampf u. flüssig oder fest	flüssig u. fest (kondensierte Zustände)
Best. d. Temp. bei geg. Druck	Dynam. Methode	Gewöhnl. Verfahren
Best. d. Drucks bei geg. Temp.	Stat. Methode	Manokryometer

Während weiterhin die der Verdampfung vergleichbare chemische Gleichgewichtserscheinung ausführlich zu erörtern ist, sei hier die dem Erstarren und Schmelzen ähnliche vorgeführt. Sie wurde speciell von Lehmann[2]) in zahllosen Fällen nachgewiesen, wo ein gegebener Körper mehrere Krystallformen annehmen kann; ob es sich hier um eine chemische oder physikalische Verwandlung handelt, wird wohl etwas zusammenhängen mit der Umschreibung, wodurch man beide definirt; Hauptsache ist, daſs es hier, wie beim Erstarren und Schmelzen, eine Temperaturgrenze giebt, oberhalb und unterhalb deren die eine Form schliefslich vorherrscht. Das Verhalten sei beim Schwefel beschrieben, wo alles, besonders auch durch Reichers[3]) Untersuchungen speciell klargelegt ist. Bekanntlich kann der Schwefel rhombisch (oktaedrisch) und monosymmetrisch (prismatisch) auftreten und, wie

Fig. 7.

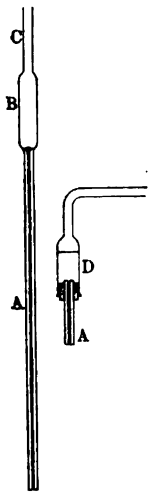


[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 767. — [2]) Molekularphysik 1889. — [3]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 185.

Digitized by Google

sich ergeben hat, ist 95,6° die Temperaturgrenze, unterhalb deren die rhombische, oberhalb deren die monosymmetrische Form schliefslich vorherrscht. Beim Vergleich mit der Schmelzpunktsbestimmung stöfst man aber auf die eigentümliche Trägheit, mit welcher die Vorgänge hier stattfinden und wodurch z. B. rhombischer Schwefel längere Zeit bedeutend oberhalb 95,6° seine Form beibehalten kann. Bei derartigen Untersuchungen wird dann auch am geeignetsten in zwei Stadien gearbeitet, indem zunächst das Stattfinden der gegenseitigen Umwandlung und dann die genaue Temperaturgrenze ermittelt wird. Ersteres läfst sich leicht mikroskopisch durchführen, indem mit einem, auf jedem Mikroskop aufstellbaren Objekttisch (*C*, Fig. 7) gearbeitet wird, der seitlich bei *A* erhitzt werden kann und mit einem Thermometer *B* versehen ist. Die betreffende Substanz wird, auf einem Objektglase, unter einem dünnwandigen flachen Uhrglase als Deckgläschen, etwas mit Lösungsmittel angefeuchtet, bei abwechselnder Heizung und Kühlung beobachtet. Alsbald gelingt es, die Umwandlung zu beobachten, und dann das Präparat in einem zum Teil umgewandelten Zustande zu erhalten, mit deutlicher Grenzlinie zwischen beiden Formen; die Verschiebung dieser Grenzlinien in der einen oder anderen Richtung läfst sich dann, zumal mit dem Okularmikrometer, bei Temperaturen beobachten, die mehr oder weniger von der gesuchten Grenze entfernt sind. Makroskopisch läfst sich dieselbe öfters durch Krystallisationsversuche festlegen, indem je nach der Temperatur aus einem Lösungsmittel, falls einer Übersättigung vorgebeugt wird, die eine oder die andere Form entsteht.

Fig. 8.



Ist so die Thatsache und die ungefähre Temperatur aufgefunden, so geschieht deren genaue Bestimmung wohl am besten mit einem Dilatometer, wobei die die Umwandlung begleitende, öfters bedeutende, Volumänderung als Kriterium benutzt wird. In neuester Form [1]),

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 50.

Digitized by Google

die sich auch zum Arbeiten mit sehr kleinen Mengen eignet, ist dies Dilatometer ein an die Kapillare A (Fig. 8, a. v. S.) angeschmolzenes Reservoir B, das von C aus gefüllt wird. Nach Abschmelzen von C und Auspumpen am Ende von A tritt die Flüssigkeit D ein, z. B. Petroleum, oder, falls die Umwandlung überaus träge stattfindet, wie beim Schwefel, eine Flüssigkeit, welche die betreffende Substanz etwas zu lösen vermag (bei Schwefel eine Mischung von Terpentin und Schwefelkohlenstoff). Nachdem dann an A eine Millimeterskala angebracht ist, kann die Empfindlichkeit des Dilatometers bedeutend erhöht werden, indem man die Umwandlung darin einige Male vor sich gehen läfst. Dann wird dieselbe etwa bis zur Hälfte durchgeführt, und von Grad zu Grad in der Nähe der Umwandlungstemperatur durch öfteres stundenlanges Halten auf konstanter Temperatur ermittelt, wo eine anhaltende Ausdehnung (Änderung im einen Sinne), wo eine anhaltende Kontraktion (Änderung im andern Sinne), und wo Volumkonstanz (Gleichgewicht) eintritt.

Als Beispiel seien für Schwefel ein paar Zahlen mitgeteilt:

Temp. 95,1°:	Zeit	5	30	55	65 Minuten
	Höhe der Ölsäule	343,5	340,5	335,7	333 mm
Temp. 96,1°:	Zeit	5	30	55	60 Minuten
	Höhe der Ölsäule	342,7	354,7	360,5	361,5 mm

woraus dann auf etwa 95,6° als Umwandlungstemperatur zu schliefsen ist.

Fahren wir jetzt weiter, immer anschliefsend an das physikalische Analogon, Schmelzen und Erstarren, so fragt sich zunächst: Wie ändert sich diese Umwandlungstemperatur durch Druck? Die obige allgemeine Formel (S. 11):

$$A\,V d.P = q\frac{d.T}{T}$$

giebt auch hier die Antwort und wurde wiederum durch den Versuch bestätigt, welcher darin bestand, dafs die Verschiebung der obigen Temperatur unter Einfluſs eines ausgeübten (Kohlensäure-) Druckes bestimmt wurde. Es zeigte sich, dafs dieselbe

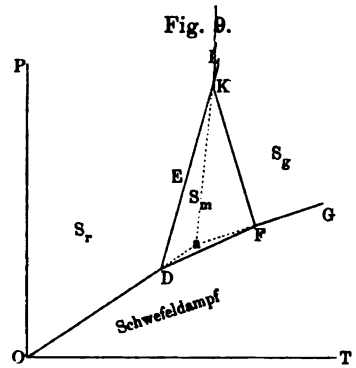
Digitized by Google

stieg und zwar um 0,049° pro Atmosphäre [1]). Nun ist aber in der obigen Formel:

$$T = 273 + 95{,}6$$

V ist die Volumvergrößerung eines Kilogramms Schwefel, falls er vom rhombischen zum monosymetrischen wird, in Kubikmetern 0,000 014; q ist die Wärme, welche bei dieser Umwandlung absorbiert wird, 2,52, und so wäre für ein Kilogramm pro Quadratmeter die Temperatursteigung $\frac{368{,}6 \,.\, 0{,}000\,014}{424 \,.\, 2{,}52}$ und für eine Atmosphäre das 10 333 fache, also 0,05, wie gefunden. Hiermit ist für Schwefel der Lauf der ED-Kurve (Fig. 6, S. 15 u. Fig. 9) zum Teil wenigstens bestimmt und es fragt sich, wo nun der eigentümliche Tripelpunkt D, bei welchem neben rhombischem und monosymmetrischem noch ein dritter Zustand des Schwefels bestehen kann, auftritt? Es ist dies offenbar der Fall dort, wo der Druck ein so kleiner wird, dafs die Gelegenheit zur Bildung von Schwefeldampf gegeben ist. Diese Temperatur differiert praktisch nicht von der eben gefundenen 95,6°; streng genommen würde sie, da der Druck des Schwefeldampfes bei 95,6° fast Null ist, um die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperaturdifferenz 0,05 tiefer liegen.

Fig. 9.



Verfolgen wir die Sache weiter, so tritt beim Schwefel eine neue Zustandsänderung bei 120° hinzu, indem er schmilzt, und so kann die Linie rechts von D durchgezogen werden, bis bei F (entsprechend 120°) ein neuer Tripelpunkt eintritt und DF durch die Tensionskurve FG des geschmolzenen Schwefels unterbrochen wird. Die Grenzlinie zwischen monosymmetrischem

[1]) Es sei bemerkt, dafs dieser Versuch sich, nach Art von de Visser (S. 16), besser ausführen liefse, indem einfach die Kapillare oben abgeschmolzen und so bei Umwandlung der Gleichgewichtsdruck von selber erreicht wird.

Digitized by Google

und geschmolzenem Schwefel läfst sich dann aus der obigen thermodynamischen Formel ermitteln; sie ist der Richtung nach FK und schneidet DE in einem Punkte, der der Temperatur von 131° und dem Druck von 400 Atmosphären entspricht [1]); da schliefst sich also das Gebiet des monosymmetrischen Schwefels ab und eine neue, thermodynamisch berechenbare Linie KL trennt jetzt direkt rhombischen und geschmolzenen Schwefel. Mineralogisch ist dies insofern wichtig, als es eine Erklärung giebt vom Auftreten der wohlausgebildeten Schwefelkrystalle: während bei gewöhnlichem Druck aus geschmolzenem Schwefel die monosymmetrische Form entsteht, würde oberhalb 400 Atmosphären, auch ohne Unterkühlung, sich beim Erstarren rhombischer Schwefel bilden.

Dann sei noch schliefslich, beim Schwefel immer, die Eigentümlichkeit beregt, dafs er, je nachdem rhombisch oder monosymmetrisch, zwei Schmelzpunkte zeigt: 120° ist der bekannte Schmelzpunkt der monosymmetrischen Form; gelingt es aber, die rhombische Form ohne Verwandlung so weit zu erhitzen, so zeigt sie nach Brodie [2]) den zweiten Schmelzpunkt 114,5°. Auch dies läfst sich aus obiger Zeichnung ersehen und dann berechnen, falls nur beachtet wird, dafs dieser Schmelzpunkt wiederum die Temperatur ist, wo der rhombische und geschmolzene Schwefel dieselbe Tension haben und also OD und GF sich schneiden, in a.

Setzen wir dann die frühere Gleichung an:

$$l.P = B - \frac{q}{2T}$$

und beziehen dieselbe auf rhombischen, geschmolzenen und monosymmetrischen Schwefel, indem q_r, q_g und q_m die resp. latenten Dampfwärmen vorstellen:

$$l.P_r = B_r - \frac{q_r}{2T} \quad l.P_g = B_g - \frac{q_g}{2T} \quad l.P_m = B_m - \frac{q_m}{2T}.$$

Stellen wir die Tensionen bei den Umwandlungen D, a und F durch resp. P_{rm}, P_{rg} und P_{mg} vor und die entsprechenden Temperaturen in gleicher Weise, so entsteht:

$$l.\frac{P_{rg}}{P_{rm}} = \frac{q_r}{2}\left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}}\right), \quad l.\frac{P_{mg}}{P_{rg}} = \frac{q_g}{2}\left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}}\right)$$

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 475. — [2]) Proz. Roy. Soc. 7, 24.

Digitized by Google

$$l \cdot \frac{P_{mr}}{P_{mg}} = \frac{q_m}{2}\left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}}\right),$$

also

$$q_r\left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}}\right) + q_g\left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}}\right) + q_m\left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}}\right) = 0$$

oder

$$\frac{q_r - q_m}{T_{rm}} + \frac{q_g - q_r}{T_{rg}} + \frac{q_m - q_g}{T_{mg}} = 0.$$

Darin ist $q_r - q_m$ die Wärme, entwickelt falls rhombischer aus monosymmetrischem Schwefel entsteht, 2,52; $q_g - q_r$ diejenige, welche entsteht, falls rhombischer Schwefel schmilzt, — 11,97; $q_m - q_g$ entwickelt sich beim Erstarren zu monosymmetrischem Schwefel 9,45. Schliefslich ist $T_{rm} = 273 + 95{,}6$ und $T_{mg} = 273 + 120$, also $T_{rg} = 273 + 114{,}6^0$, vollkommen dem gefundenen Wert entsprechend.

Nun läfst sich aber noch die obige Fig. 9 vervollständigen, indem a ein Punkt der Linie ist, welche die gleichzeitigen Existenzbedingungen des monosymmetrischen und geschmolzenen Schwefels angiebt, zu welcher Linie anderseits auch K hingehört, wodurch KL als Fortsetzung von aK gegeben ist.

Differenz zwischen physikalischen und chemischen Gleichgewichtserscheinungen. Während, wie eben betont, die auf beiden Gebieten liegenden Erscheinungen in vieler Hinsicht nebeneinander gestellt werden können, unterscheidet sich der Fall, wo es sich um chemische Änderungen handelt, zunächst dadurch, dafs eine zahllose Reihe von Zustandsänderungen möglich ist, welche bei physikalischer Verwandlung auf die drei Aggregatzustände sich beschränken: Ammoniumnitrat z. B. zeigt schon unter seinem Schmelzpunkt (168°) vier verschiedene Krystallformen, die resp. durch die Temperaturen 36°, 87° und 127° abgegrenzt sind[1]). Anderseits aber tritt die von Naumann[2]) betonte Eigentümlichkeit auf, dafs die einfache physikalische Verwandlung in verhältnismäfsig kurzer Zeit zum Gleichgewichtszustande führt, während dies in anderen Fällen so überaus langsam stattfinden kann. Zum Teil mag dies wohl von der zur

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 106. — [2]) Berl. Ber. 4, 646, 780.

Digitized by Google

Orientierung notwendigen Zeit herrühren, wodurch gleichzeitig einleuchtet, daſs auf physikalischem Gebiet wohl eine Unterkühlung des flüssigen, nicht eine Übererhitzung des festen Körpers möglich ist. Bei Verwandlung anderer Art ist beides möglich, wie z. B. rhombischer Schwefel ebenso gut oberhalb 95,6° seine Form behält, als monosymmetrischer unterhalb. Ganz eigentümlich bestätigt sich diese Trägheit jedoch darin, daſs Zustände erhaltbar sind, die schlieſslich ganz und gar als instabil zu bezeichnen sind, weil sie in Berührung mit der anderen Form sich bei allen Temperaturen verwandeln. Lehmann unterscheidet deshalb als Enantiotropie die oben beregte reversibele Verwandelbarkeit, wie beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel; spricht jedoch von Monotropie bei Körpern, wie Quecksilberditolyl, die zwar eine zweite Form annehmen können, durch Schmelzen und Erstarrenlassen z. B., welche Form jedoch bei keiner Temperatur direkt aus der andern entsteht, sondern nur im entgegengesetzten Sinne sich verwandeln kann. Bemerkt sei, daſs diese beiden Kategorieen durch Druckänderung ineinander übergehen können und daſs z. B. aus Fig. 9 erhellt, daſs Schwefel zwar unter gewöhnlichen Umständen enantiotrop ist, daſs jedoch oberhalb 400 Atmosphären die Möglichkeit der Verwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel aufhört, und da also letztere Form die Erscheinungen der Monotropie zeigen würde.

C. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

In zweiter Linie sei jetzt der Fall betrachtet, wo zwei Körper zusammengebracht werden, zunächst wieder mit der Beschränkung, daſs nur physikalische Verwandlungen, also Änderungen des Aggregatzustandes und dann auch Mischung möglich sind. Die vollständige Aufgabe ist also, zu wissen, nicht nur was bei allen möglichen Drucken und Temperaturen daraus wird, sondern auch wie die Mengenverhältnisse sich dabei geltend machen. Sämtliche diesbezüglichen Möglichkeiten, wie Nichtmischbarkeit, teilweise und ganze Mischbarkeit lassen sich wahr-

Digitized by Google

scheinlich bei jedem Körperpaar durch Änderung von Temperatur- und Druckverhältnissen ineinander überführen, jedoch sind bei den bis jetzt untersuchten Umständen die Haupttypen nur an geeigneten Fällen ermittelt und diese werden demnach, das Einfachste immer in erster Linie, vorgeführt werden.

Ohne wesentliche Mischbarkeit. Schliefsen wir zunächst den die Verwickelung herbeiführenden Faktor, die Mischbarkeit, möglichst aus und wählen wir z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, wo diese Mischbarkeit sich wesentlich auf den Dampfzustand beschränkt. Die Sache liegt dann einfach: die flüssigen und festen Körper verhalten sich, als wären sie allein da, und die Dampfmischung entspricht beiden Maximaltensionen P_1 und P_2; die Zusammensetzung ist also, falls die Molekulargewichte M_1 und M_2 sind, $P_1 M_1 : P_2 M_2$; der Siedepunkt entspricht der Temperatur, wofür $P_1 + P_2$ dem äufseren Druck gleich ist u. s. w. Einfacher noch besteht also der Dampf der beiden Körper aus der Summe beider Dämpfe.

Tritt die Mischbarkeit nicht nur beim Dampf auf, so läfst sich der Fall unterscheiden, wo nur eine der beiden Substanzen die andere aufnimmt, von demjenigen, wo beide sich gegenseitig bis zu einem bestimmten Grade lösen; ersteres tritt im Allgemeinen auf bei Anwesenheit eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander; letzteres bei Flüssigkeitspaaren. Wir unterscheiden demnach einfache und gegenseitige Löslichkeit.

1. Die einfache Löslichkeit.

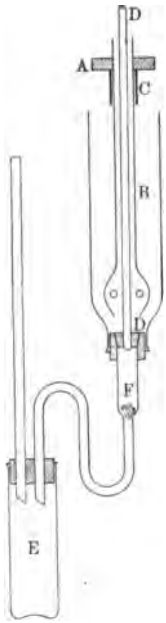
Es sei vorausgeschickt, dafs völlige Kenntnis des beim Lösen eintretenden Zustandes wesentlich zwei Aufgaben stellt: Kenntnis der Lösung und Kenntnis des darüber befindlichen Dampfes. Auf die Zusammensetzung der Lösung fällt bekanntlich fast immer allein Nachdruck. Völlige Kenntnis des beim Zusammenbringen zweier Körper eintretenden Zustandes verlangt aber nicht weniger Berücksichtigung des Dampfes, falls derselbe vorhanden, daher auch dessen Tension. Zwei Bestimmungen liegen demnach vor, die getrennt zu behandeln sind:

a. Die Löslichkeitsbestimmung; b. Die Tensionsbestimmung.

Digitized by Google

a. Die Löslichkeitsbestimmung. Die Bestimmungsweise zum Ausgang wählend, sei hier das Verfahren (eine der vielen Methoden) erwähnt, das zuletzt in meinem Laboratorium Anwendung fand; es wurde von Goldschmidt[1]) beschrieben und ist eine Abänderung des Meyer-v. Deventerschen[2]) unter Benutzung von Witts Rührer. Die Raabesche Turbine treibt also den bekannten Rührer AB, welcher durch ein Glasrohr C getragen wird; durch die Achse geht eine Stange D, welche, nach eingetretener Sättigung, das Abfliefsen der Lösung erlaubt, die durch einen Baumwollpfropf F ins Wägeglas E eintreten kann. Die Angabe des Analysenresultates ist vielfach abgeändert worden, am schärfsten ist dieselbe offenbar, falls sie dem Gewichte nach geschieht. Die Wahl ist dann frei, ob man (mit Gay-Lussac) auf 100 Tle. Lösungsmittel oder (mit Etard) auf 100 Lösung beziehen will; letzteres hat den Vorteil, dafs die die Bezeichnung zur Temperatur angebenden Kurven meistens etwas mehr geradlinig laufen und auch, dafs die sehr starken Löslichkeiten bequemer zum Ausdruck kommen, da sie offenbar das Maximum 100 nicht übersteigen, während sie im ersten Falle bis ins Unendliche gehen können.

Fig. 10.



Verfolgen wir die so erhaltenen Resultate in einigen Fällen möglichst weit. So ist, zunächst bei ansteigender Temperatur, wohl das Silbernitrat ein einfaches Beispiel, das von Etard[3]) bis weit oberhalb 100° und dann natürlich im zugeschmolzenen Rohr untersucht wurde (derart, dafs gewogene Mengen Salz und Wasser unter Schütteln soweit erhitzt wurden, dafs völlige Lösung eintrat). Das Resultat war von 55° an:

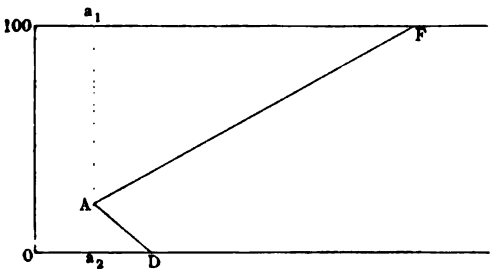
$$\gamma = 81 + 0{,}1328\,t,$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 153. — [2]) l. c. 5, 559. — [3]) Comptes rendus 108, 176.

Digitized by Google

woraus für $\gamma = 100$, $t = 198$, d. h. bei 198° ist die Löslichkeit des Silbernitrates eine unbegrenzte geworden. Diese Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkte des Salzes zusammen und so schliefst hier die Löslichkeitskurve im Schmelzpunkt ab; bei einigen anderen Salzen wurde dasfelbe gefunden. Bemerkt sei jedoch, dafs diese Erscheinung nicht allgemein zu sein braucht und eine zweite Möglichkeit (wovon auch nachher Beispiele) vorliegt, wobei das geschmolzene Salz eine zweite Schicht unter der gesättigten Lösung bildet. Tragen wir obiges Resultat graphisch ein, derart, dafs die Temperatur nach rechts, γ nach oben angebracht wird, und nehmen wir Abstand vom Knick, den die Linie (γ, t) bei 58°, infolge einer Änderung der Krystallform beim Silbernitrat, zeigt, so fragt sich, wo die Linie nach links, bei niederen Temperaturen also, abschliefst. Es handelt sich dann um die Erscheinungen, welche bei Abkühlung einer gesättigten Lösung auftreten: offenbar zunächst auskrystallisiren, dann aber sinkt schliefslich die Temperatur bis zu derjenigen von $-6{,}5°$, wo die gesättigte Lösung zu gefrieren, Eis auszuscheiden anfängt; sie ändert dann ihre Zusammensetzung nicht mehr, indem zugleich Eis und Salz sich ausscheiden, und sie erstarrt zu einem festen Gemenge beider, zu einem sog. Kryohydrat [1]), dessen Zusammensetzung derjenigen der Sättigung beim Gefrierpunkt entspricht; die bei diesem Festwerden konstant bleibende Temperatur wird die kryohydratische Temperatur genannt. Die gänzlich durchgezogene Linie läuft

Fig. 11.



[1]) Diese Kryohydrate sind früher (zumal von Guthrie) als chemische Verbindung aufgefafst; dafs es sich um Mischungen handelt, zeigt z. B. das Mikroskop bei gefärbten Salzen ($Cr_2O_4K_2$); auch kann sich die Zusammensetzung dieser sog. Hydrate ändern, falls das Gefrieren bei anderem Druck stattfindet (Roloff, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325).

Digitized by Google

also vom kryohydratischen Punkt A bis zum Schmelzpunkte F (Fig. 11, a. v. S.). Nun läfst sich diese graphische Entwickelung noch weiter durchführen, indem man berücksichtigt, dafs man bei einer Lösung willkürlich die eine Substanz als Lösungsmittel, die andere als gelösten Körper betrachten kann; die Lösung ist wesentlich eine Mischung, woraus sich bei geeigneten Temperatur- und Mengenverhältnissen einer der beiden Bestandteile fest ausscheidet; es liegt dann sog. Sättigung an diesem Bestandteil vor: mit anderen Worten AF bezieht sich auf Sättigung an Silbernitrat. Bei A fängt jedoch eine zweite Linie an, die sich auf Sättigung am zweiten Körper im festen Zustande, an Eis also, bezieht. Diese Linie ist von A bis D (0°, Schmelzpunkt des Eises) durch zu ziehen, entsprechend Zusammensetzung der stets mehr verdünnten Lösungen, welche bei bis zu 0° ansteigender Temperatur an Eis gesättigt sind. Nun kommt aber gleichzeitig das Liniensystem FAD in etwas anderem Lichte; es war bis jetzt der Gesammtausdruck aller möglichen an Salz oder Eis gesättigten Lösungen; es ist aber ebenso gut aufzufassen als die Gesamtheit aller möglichen Schmelzpunkte, welche, einerseits vom Eis ausgehend, durch Zusatz von Silbernitrat von D bis A führen; anderseits von Silbernitrat durch Wasserzusatz von F bis A [1]).

Das so benutzte Zeichenfeld ist nun durch eine geeignete Hülfslinie leicht in Stücke zu verteilen, deren jedes seine physikalische Bedeutung hat. Wird unter Umständen rechts von FAD gearbeitet, so entstehen, unabhängig von den Mengenverhältnissen, homogene Mischungen, welche vom geschmolzenen Silbernitrat bis zum geschmolzenen Eise führen und sämtliche sog. ungesättigte Lösungen umfassen; links von A, unterhalb der kryohydratischen Temperatur, und da ist die Hülfslinie $a_1 a_2$ zu ziehen, liegen die Umstände, unter denen beide Körper fest nebeneinander bestehen. Dann bleiben nur noch die Felder $a_1 AF$ und $a_2 AD$; sie entsprechen nicht stabilen, sog. übersättigten

[1]) Diese kryohydratische Temperatur A ist also offenbar die tiefste Temperatur, welche durch Zusammenbringen von Silbernitrat und Eis zu erhalten ist.

Digitized by Google

Zuständen, resp. an Silbernitrat ($a_1 AF$) und an Eis ($a_2 AD$); letzteren würde man also gewöhnlich als unterkühlt auffassen.

Schliefslich kommt es noch darauf an, zu bemerken, dafs bei den in Zeichnung gebrachten Bestimmungen eine stillschweigende Voraussetzung gemacht ist: die Löslichkeit und der Gefrierpunkt sind auch abhängig vom Druck, wiewohl in geringem Grade, wie aus den früheren thermodynamischen Betrachtungen und aus nachstehenden Beispielen hervorgeht: Chlorammonium, das sich unter Ausdehnung löst, vermindert seine Löslichkeit um 1 Proz. durch 160 Atmosphären; Kupfersulfat, das sich unter Kontraktion löst, vermehrt die seinige um 3,2 Proz. bei 60 Atmosphären.

Diese Änderung ist eine so geringe, dafs sie bei den gewöhnlichen Bestimmungen aufser Betracht kommt; jedoch schon bei denjenigen weit über 100° im geschlossenen Rohr ausgeführten Bestimmungen von Etard verhält sich die Sache etwas anders und so läfst sich die obige Bezeichnungsweise nur streng aufrechthalten, falls beigefügt wird, dafs der betreffende Druck der Maximaltension der untersuchten Lösung entspricht; bei dieser Überlegung geben die in der graphischen Zeichnung vorkommenden Punkte und Linien Folgendes an:

AF: Zusammensetzung der Mischung, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat und Dampf;

AD: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis und Dampf;

A: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat, Eis und Dampf;

D: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis, Wasser und Dampf;

F: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem, flüssigem Silbernitrat und dessen (wenn auch sehr verdünntem) Dampf.

Wenn in dieser Weise der speciell gewählte Fall behandelt ist, mag als selbstverständlich beigefügt werden, dafs jedes Körperpaar zu vollkommen entsprechenden Ergebnissen führt, falls nur eine sog. einfache Löslichkeit besteht und die festen Körper als solche nicht mischbar (isomorph) sind; man kann ein Salz und Wasser, man kann ein Salzpaar nehmen, ein Paar orga-

Digitized by Google

nische Verbindungen, ein Paar Metalle. Ein Beispiel sei hinzugefügt:

Naphtalin	Paratoluidin	Schmelzpunkt
100	0	79,3
80	20	68,2
50	50	50,3
34	66	38,1
31	69	29,1
29	71	34,6
25	75	35,3
20	80	36,6
0	100	38,9

Bemerkt sei, daſs derartige Gemische den angegebenen Erstarrungspunkt zeigen, wobei sich bis 69 Proc. Paratoluidin das Naphtalin zuerst ausscheidet, bei höherem Gehalt das Paratoluidin; diesem anfangenden Erstarren unter Ausscheidung eines der Bestandteile folgt dann bei 29,1° die gleichzeitige Ausscheidung von beiden bis zum gänzlichen Festwerden.

Die Konzentration bei der einfachen Löslichkeit, thermodynamisch betrachtet. Bei Berücksichtigung der Analogie zwischen Lösungen und Gasen ist der Akt des Lösens mit demjenigen der Verdampfung vergleichbar und die Sättigung mit dem Eintreten der Maximaltension. Wenden wir also zunächst die thermodynamische Grundgleichung:

$$AVd.P = q\frac{d.T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

an und führen wir den Begriff der Konzentration C hierin als die in der Volumeinheit (Kubikmeter) vorhandene Menge (in Kilogrammmolekülen) ein; mathematisch also:

$$C = \frac{1}{V} \quad \text{und} \quad \frac{Ad.P}{C} = \frac{qd.T}{T}. \quad \ldots \quad (2)$$

Bei Anwendung der Boyle-Gay-Lussac-Avogadroschen Gesetze:

$$APV = 2T$$

entsteht also:

$$AP = 2CT \quad \text{und} \quad Ad.P = 2Cd.T + 2Td.C,$$

was bei Einführung in (2) folgende Beziehung ergiebt:

Digitized by Google

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q - 2T}{2T^2},$$

darin hat nun aber $q - 2T$ eine einfache physikalische Bedeutung, indem q sich auf die Verdampfungswärme (des Kilogrammmoleküls) inhaltlich der dabei geleisteten äufseren Arbeit bezieht. Wenn diese Arbeit APV sich obiger Gleichung entsprechend geradezu auf $2T$ ergiebt, wird $q - 2T$ die Wärme, welche nur für die Änderung des Aggregatzustandes benutzt wird; sie sei als innere latente Wärme bezeichnet und durch Q vorgestellt, also

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{Q}{2T^2}.$$

Bei Anwendung auf verdünnte Lösungen bleibt alles dasselbe, nur dafs Q hier die direkt kalorimetrisch bestimmte Wärme bezeichnet, die beim einfachen Lösen absorbirt wird, da hierbei keine äufsere Arbeit geleistet wird. Folgende Beispiele[1]) mögen zur Prüfung dienen, wobei man sich auf Lösungen von Nichtelektrolyten zu beschränken hat, da sich Avogadros Satz nur auf diese übertragen läfst. Die Gleichung wird in der integrierten Form angewandt, unter Annahme also von Konstanz in Q, was annähernd zutrifft:

$$l \cdot \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Da der Konzentrationsquotient auftritt, kann man die Einheit, worin die betreffende Gröfse ausgedrückt wird, willkürlich wählen.

Substanz	Konzentration	Temperatur	$Q/1000$ berechnet	$Q/1000$ gefunden
Bernsteinsäure	2,88	0	6,9	6,7
„	4,22	8,5		
Benzoesäure	0,1823	4,5	6,7	6,5
„	2,1931	75		
Salicylsäure	0,16	12,5	9	8,5
„	2,44	81		
Borsäure	1,947	0	5,2	5,6
„	2,92	12		
Phenol	7,12	1	1,2	2,1
„	10,2	45		
Merkurichlorid	6,57	10	2,7	3
„	11,84	50		

[1]) van 't Hoff, Kongl. Svenska. Akad. Handl. 1886, p. 38.

Digitized by Google

Um die Grundgleichung (1) allgemein anwendbar zu machen, wäre die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Konzentration auch für nicht verdünnte Lösungen anzusetzen. Dieselbe ist bis jetzt unbekannt. Führt man dieselbe in allgemeiner Form $\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T$ ein, so ist dennoch ein Resultat zu erzielen, das Beachtung verdient. Wir können dann die in Gleichung (1) vorkommende Zunahme des osmotischen Drucks mit der Temperatur $\frac{d.P}{d.T}$ zerlegen in den Teil, welcher Folge ist von der Temperaturzunahme allein $\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C$, und denjenigen, welcher durch die begleitende Konzentrationsänderung veranlafst wird, also:

$$\frac{d.P}{d.T} = \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C + \left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T \frac{d.C}{d.T}.$$

Die gesuchte Beziehung zwischen Konzentration und Temperatur stellt sich dann wie folgt heraus:

$$\frac{d.C}{d.T} = \frac{\frac{d.P}{d.T} - \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C}{\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T}$$

und, nach Anwendung von Gleichung (2):

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q - q_C}{AT\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T} = \frac{Q}{AT\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T},$$

darin ist q die Wärme, welche aufgenommen wird, falls ein Molekülkilogramm sich bis zur Sättigung löst in reinem Lösungsmittel, q_C diejenige, welche beim Uebergang dieses reinen Lösungsmittels in gesättigte Lösung (durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge davon) absorbirt wird; $q - q_C$ oder Q ist demnach die Wärme, welche theoretisch aufgenommen werden mufste, falls die Substanz durch ihre gesättigte Lösung aufgenommen würde, ein Wert, der sich also nur als Grenzwert ermitteln läfst und demnach wohl als „ideale Lösungswärme“ benannt wird. Wichtig ist und das ist eben bei obiger

Digitized by Google

Gleichung bis dahin Hauptsache, daſs die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur $\frac{d.l.C}{d.T}$ oder $\frac{d.C}{d.T}$, dem Zeichen nach durch Q bestimmt wird; da ja $\frac{d.P}{d.C}$, die Zunahme des osmotischen Drucks mit der Konzentration, positiv ist. Als Beispiel sei beigefügt, daſs, entsprechend stattfindender Wärmeabsorption beim Lösen der groſsen Mehrzahl fester Körper, auch deren Löslichkeit mit der Temperatur anwächst, sonst umgekehrt. Die seltenen Fälle, wo Umgekehrtes stattfindet, sind eben deshalb merkwürdig und seien durch einige Beispiele erläutert [1]):

1. Beim Kalk nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; ebenso beim Calciumpropionat, -butyrat, -valerat; ebenfalls beim Baryumvalerat und -kapronat, schlieſslich beim Zinkbutyrat. In sämtlichen Fällen ist die Präcipitationswärme ebenfalls negativ, d. h. beim Lösen entwickelt sich Wärme.

2. Bei einigen Körpern, wie Gips und einzelnen der oben genannten organischen Salze, zeigt sich ein Maximum der Löslichkeit und also bei dieser Temperatur eine Zeichenumkehr in der Löslichkeitsänderung. Dieselbe geht mit einer Änderung im Zeichen der Präcipitationswärme Hand in Hand; ist letztere bei einer Temperatur Q_T und bei einer anderen Q_{T+t}, so läſst sich ein Kreisprozeſs ohne Arbeitsleistung denken, wo bei T Salz auspräcipitiert: Wärme Q_T; dann werden Salz und Lösung um t erhitzt: Wärme $- c't$; bei $T + t$ wird wieder das Präcipitierte in Lösung gebracht: Wärme $- \varphi_{T+t}$, um dann die Lösung um t abzukühlen: Wärme $c''t$, worin c' und c'' resp. die specifische Wärme von Salz + Lösung getrennt und von Salz + Lösung gelöst; also:

$$Q_T + t\,(c'' - c') = Q_{T+t}.$$

Ist der Wert $c'' - c'$ im allgemeinen klein, so kann dennoch, falls auch Q nicht groſs ist, durch denselben bei einer bestimmten Temperatur Q Null werden und danach sein Zeichen ändern.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63 bis 65.

Digitized by Google

Beim Gips ist solches nach Berthelots Bestimmungen eben unweit 35° der Fall, wo Q von positiv negativ wird; damit stimmt also das bei dieser Temperatur gefundene Löslichkeitsmaximum.

Auch das Umgekehrte, ein Löslichkeitsminimum, tritt dann und wann, z. B. beim Zinkbutyrat, auf, und ist dann wohl von der entsprechenden thermischen Merkwürdigkeit begleitet [1]).

3. Dann treten aber noch plötzliche Änderungen der Löslichkeitszunahme auf, die von einer bei bestimmter Temperatur eintretenden Änderung im Lösungskörper herrühren; dieser kann seine Krystallform ändern, er kann schmelzen, er kann Krystallwasser verlieren. Da diese Verwandlungen sämtlich von Wärmeabsorption begleitet sind, ändern sie alle die Präcipitationswärme im gleichen Sinne, machen dieselbe kleiner, und thun solches somit auch mit dem Werte $\frac{d.C}{d.T}$, welcher also an dieser Stelle einen Knick nach abwärts zeigen wird. Geht dies so weit, dafs eine positive Präcipitationswärme negativ wird, so ändert sich die Löslichkeitszunahme in -abnahme, wie das altbekannte Beispiel Natriumsulfat bei 32,6°. Seitdem ist speciell durch Etards bis zu hohen Temperaturen gehende Versuche erwiesen, dafs fast sämtliche Sulfate (z. B. Kupfersulfat) bei gegebener Temperatur, bis zu welcher die Löslichkeit ansteigt, unter Krystallwasserverlust eine weitere Löslichkeitsabnahme zu zeigen anfangen, welche eine schliefslich eintretende fast gänzliche Unlöslichkeit zur Folge hat. Gerade das Umgekehrte also wie beim Silbernitrat, wo die Löslichkeit schliefslich eine unendlich grofse wird.

b. Die Tension bei der einfachen Löslichkeit.

α) Die Maximaltension; thermodynamische Anwendung. Die Mitbetrachtung des beim Gleichgewicht, also auch beim Lösungsakt vorhandenen Dampfes, welche zur völligen Einsicht in die Gleichgewichtserscheinung selbstverständlich notwendig ist, tritt allmählich mehr in den Vordergrund, weil sie der

[1]) Vergl. Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63.

Digitized by Google

Thermodynamik zugänglich ist. Gestalten sich auch die diesbezüglichen Gleichungen für Übergang in Lösung und für Dampfbildung entsprechend, falls nur im einen Fall der osmotische, im anderen der Gasdruck berücksichtigt wird, so gewährt doch die leichte experimentelle Zugänglichkeit dem Gasdruck einen Vorteil und sind auch dem entsprechend die hier zu erhaltenden Gleichungen geprüft.

Für die Maximaltension der gesättigten Lösung läfst sich sofort die Gleichung

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

anwenden, da der Dampf für die bis jetzt untersuchten wässerigen Lösungen genügend verdünnt ist zur Anwendung der bekannten Gasgesetze. Die Bedeutung von q erfordert eine genaue Umschreibung, da es sich hier um die Kondensationswärme vom Molekülkilogramm, also von 18 kg Wasser handelt, jedoch unter Mitberücksichtigung, dafs sich diese 18 kg zu gesättigter Lösung umbilden. Diese Wärmeentwickelung läfst sich also in zwei Teile zerlegen, und zwar die Wärme q_l, welche mitgeteilt wird, falls die geeignete Menge gesättigter Lösung in 18 kg Wasser und gelöstes Salz zerfällt, und dann die latente Verdampfungswärme L des reinen Wassers. Nun ist erstere Grösse auch die Wärme, welche bei Sättigung frei wird, also im allgemeinen negativ, so dafs klarheitshalber die Summe durch $L - q_l$ vorgestellt sei. Der im allgemeinen gegenüber q_l grofse L-Wert macht diese Summe durchwegs positiv, so dafs, wie ohnehin zu vermuten, die Maximaltension der gesättigten Lösung mit der Temperatur steigt. Dennoch stellt sich eine mögliche Eigentümlichkeit ein. Falls die Löslichkeit eine sehr grofse wird, kann auch q_l dermafsen steigen, dafs sie L gleich kommt und übersteigt, d. h. die Tensionskurve steigt anfangs mit der Temperatur, zunächst rasch, allmählich weniger, um schliefslich zu sinken. Beim früher besprochenen Silbernitrat leuchtet dies sofort ein, da die Zusammensetzung der Lösungen schliefslich, bei 198°, derjenigen des reinen Salzes entspricht und also die wohl bis über 100° stark ansteigende Tension bei 198° auf unweit

Digitized by Google

Null herabkommt. Direkte Beobachtung liegt bei der Lösung des Chlorcalciumhydrats ($CaCl_2 . 6H_2O$) vor, wo folgende Tensionsangaben erhalten wurden [1]):

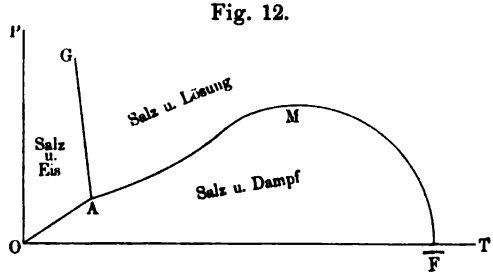
20°	25°	28,5°	29,5°	30,2°
5,62	6,7	7,02	6,91	6,7

also ein Maximum bei 28,5°. Dasselbe entspricht nach den Versuchen auch einer gesamten latenten Wärme von ± 0, welche in der Nähe dieser Temperatur eine Umkehr im Zeichen aufweist; auch ist der berechnete und der thatsächlich gefundene Wert von $\frac{d.l.p}{d.T}$ im wesentlichen übereinstimmend:

t	p (mm Bromnaphtalin)	q	$\frac{d.l.p}{d.T}$ (berechnet)	$\frac{d.l.p}{d.T}$ (gefunden)
0°	18	40 807	0,0626	0,105
10	32	30 490	0,0545	0,047
20	52	17 145	0,0438	0,043
25	62	8 220	0,0305	0,026
27	64	2 480	0,0122	0,012
28	64,5	1 575	0,0094	+
28,5	65	210	0,0014	0
29	64,5	— 1 400	— 0,012	—
29,5	64	— 3 700	— 0,045	—
30	61	— 8 900	∞	∞

Wie schon für Silbernitrat einleuchtete, sinkt die zunächst allmählich ansteigende Maximaltension schliefslich auf Null herab (oder, streng genommen, auf die Tension des Salzes bei seinem Schmelpunkte). Die Tensionskurve mufs also, nachdem sie anfangs ansteigt wie AM, Fig. 12, durch ein Maximum M hindurch auf OT in F herunterkommen. Zur gröfseren Klarheit sei noch die Frage nach dem $\frac{d.P}{d.T}$-Wert eben bei diesem Endpunkte F erledigt.

Fig. 12.



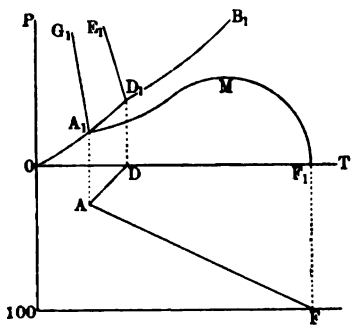
[1]) Bakhuis Roozeboom, Rec. des trav. chim. 8, 78.

Digitized by Google

Zu berücksichtigen ist dann, dafs der Wert von q, der schon durch die Lösungswärme negativ geworden ist, schliefslich, da die Löslichkeit beim Schmelzpunkte eine unendlich grofse wird, unendlich grofs negativ werden muss, was also $\frac{d.l.p}{d.T}$ und $\frac{d.p}{d.T}$ $= -\infty$ macht, d. h., die Tensionskurve sinkt schliefslich in F vertikal ab, wie in der Fig. 12 angegeben.

Vervollständigen wir diese graphische Darstellung, indem bis zur kryohydratischen Temperatur A zurückgegangen wird, und stellen wir durch AG die Änderung dieser Temperatur mit steigendem Druck dar, so wird die Zeichenebene in Felder verteilt, deren jedem wieder seine Bedeutung zukommt:

Fig. 13.



$OAMF$ weist die Existenzbedingungen an für Salz und Dampf; OAG für Salz und Eis; GAM für Salz und Lösung.

Den Linien entsprechen folgende Zustände: AMF Salz, Dampf und Lösung; AG Salz, Eis und Lösung; OA Salz, Eis und Dampf.

In A sind nebeneinander Salz, Eis, Lösung und Dampf möglich und dieser Punkt ist demnach als Quadrupelpunkt zu bezeichnen; er fällt praktisch mit dem kryohydratischen Punkte zusammen, nur mit der Beifügung, dafs er die kryohydratische Temperatur nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei Maximaltension der gesättigten Lösung ist.

Nun ist obige Zeichnung insoweit unvollständig, als sie nur die gesättigten Lösungen aufführt; um auch die ungesättigten und diese bis zur äufsersten Grenze, bis zum Wasser, mit hineinzutragen, ist eine geeignete Kombination der obigen Fig. 12 mit 11, S. 25, und 4, S. 9, nötig in Form einer Projektion, Fig. 13. Wählen wir dabei DAF, die Zusammensetzung angebende Fig. 11, als horizontale Ebene, so kann auf die Vertikalebene $E_1D_1B_1$, das

Digitized by Google

Tensionsbild Fig. 4, aufgetragen werden. D liegt dann auf der Achse OT; A ist durch die Projektionen A_1 und A gegeben. Das Tensionsbild $E_1 D_1 B_1$ bezieht sich, wie früher in Fig. 4, links von $E_1 D_1$ auf Eis, rechts auf Wasser. D_1 entspricht dann der Tension von reinem Wasser beim Gefrierpunkte und liegt also oberhalb $A_1 M$, die sich auf die gesättigte Lösung bezieht; auch liegt D_1 in der Fortsetzung der Kurve OA_1, die ja, wie $A_1 D_1$, die Tension des Eises angiebt; dann geht von D_1 nach rechts die Tensionskurve für Wasser aus. Weiter läfst sich von D_1 nach oben die Grenze zwischen Wasser und Eis $D_1 E_1$ durchziehen und von A_1 die Linie $A_1 G_1$ der kryohydratischen Drucke, welche in der horizontalen Projektion mit einer für die entsprechende Zusammensetzung der kryohydratischen Lösungen für verschiedene Drucke zusammengehen würde. Die neu hinzugekommenen Felder, die nur durch Projektionen angegeben sind, beziehen sich jetzt auf die früher nicht aufgenommenen Zustände:

$FMADB$ ungesättigte Lösung und Dampf, begrenzt durch AMF für die gesättigte Lösung, durch DB für das Wasser und durch AD für die Gefrierpunkte.

$GADE$ ungesättigte Lösung und Eis, begrenzt durch GA für die kryohydratischen Zustände, durch ED für das Wasser und durch AD für die Schmelzpunkte.

β) Die Tension der ungesättigten Lösung. Die bisher entwickelten Anschauungen und Ergebnisse bezogen sich wesentlich auf den Zustand der sog. Sättigung, insoweit wenigstens, als dieselben thermodynamisch verfolgt wurden; nur in der schliefslich eingeführten umfassenden graphischen Darstellung fanden auch die ungesättigten Zustände wenigstens einen angedeuteten Platz. Scharf liefse sich dieselbe durch eine Reihe von Bestimmungen mit stufenweise steigenden Konzentrationen ermitteln. Jede so erhaltene Tensionskurve würde wieder einer Gleichung:

$$\frac{d.l.p_1}{d\ T} = \frac{q}{2T^2}$$

Digitized by Google

entsprechen, wo nur der Wert q für jeden Fall an sich zu betrachten ist und der Wärme entspricht, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasserdampf, nach Kondensation unter Wärmeentwickelung L, sich zur betreffenden Lösung umwandeln (etwa durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge derselben) unter Wärmeentwickelung l; also:

$$\frac{d.l.p_1}{d.T} = \frac{L+l}{2T^2}.$$

Wird diese Verdünnungswärme l vernachlässigt, wie bei sehr verdünnten Lösungen der Fall, so wird, unter Hinzuziehung der Gleichung für reines Lösungsmittel:

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{L}{2T^2},$$

die Beziehung erhalten:

$$\frac{d.l.p - d.l.p_1}{d.T} = \frac{d.l.\frac{p}{p_1}}{d.T} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_1} = \text{konstant};$$

der Inhalt des Baboschen Gesetzes also, wonach der Quotient der Tension von Lösung und Lösungsmittel sich mit der Temperatur nicht ändert, was bekanntlich nur als Grenzgesetz bei steigender Verdünnung zutrifft.

Der Wert dieses konstanten Quotienten läfst sich schliefslich durch einen einfachen Kreisprozefs ermitteln, indem einer Lösung, die 1 Kilogrammmolekül Gelöstes auf a Kilogrammmolekül Lösungsmittel enthält, osmotisch a kg Lösungsmittel entzogen werden unter Aufwand einer Arbeit $2T$. Durch Verdampfen bei p, Ausdehnen, bis der Druck auf p_1 gekommen ist, Kondensieren bei p_1 in Berührung mit Lösung wird der Kreis geschlossen, wobei die Verdampfungs- und Kondensationsarbeit sich ausgleichen und nunmehr die Ausdehnungsarbeit als

$$2aTl\frac{p}{p_1}$$

gewonnen wird. Da der Kreisprozefs ohne Temperaturänderung durchgeführt wurde, mufs auch die totale Arbeitsleistung Null sein und so entsteht die Gleichung:

Digitized by Google

$$2\,T = 2\,a\,T l \frac{p}{p_1}$$

oder

$$l.\frac{p}{p_1} = \frac{1}{a}.$$

Da im Grenzfall dieser Wert $l.p - l.p_1$ zu $\frac{p - p_1}{p}$ wird, ist auch:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{a},$$

was dem bekannten Raoultschen Satze entspricht, dafs die relative Tensionsabnahme dem Verhältnisse zwischen Molekülzahl von Gelöstem und Lösungsmittel entspricht.

2. Die gegenseitige Löslichkeit.

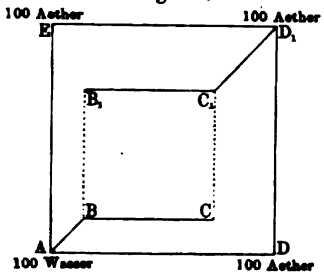
Der gewählten Reihenfolge entsprechend, worin zuerst ein Körperpaar ohne wesentliche Mischung kurz behandelt wurde, hierauf die sog. einfache Löslichkeit, wo von den zwei Körpern nur der eine (die Flüssigkeit, das Lösungsmittel) den andern (die lösliche, feste Substanz) aufnimmt, reiht sich jetzt ein dritter Fall an, wo beide Körper einander aufzunehmen im Stande sind. Bekanntlich tritt dieser dritte Fall bei vielen Flüssigkeitspaaren auf, wie z. B. Aether und Wasser, und so wird dessen Behandlung sich auch bei den dort beobachteten Fällen anschliefsen. Zunächst sei dabei die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten, dann die des Dampfes berücksichtigt.

a. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten. Grundsatz ist hier, dafs die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten unabhängig von der Menge der Bestandteile ist, falls dieselbe nur derartig ist, dafs keine der beiden Schichten zum Verschwinden kommt und falls auch Gelegenheit zur Dampfbildung besteht. Betrachten wir z. B. bei beliebiger Temperatur, was beim Zusammenbringen von Wasser und Äther geschieht, indem alle möglichen Mengenverhältnisse berücksichtigt werden.

Digitized by Google

Zunächst Wasser allein, dann der erste allmählich steigende Zusatz von Äther, wobei eine allmählich konzentriertere Lösung von Äther in Wasser entsteht. Schliefslich tritt dann Sättigung auf, die zweite Schicht bildet sich und besteht aus Äther, worin das Maximum von Wasser gelöst ist. Bei vermehrtem Ätherzusatz wird nun die Menge der wässerigen Schicht allmählich kleiner, die der anderen Schicht steigt, aber, und das ist die in Rede stehende Hauptsache, die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert sich als eine beiderseits der Sättigung entsprechende nicht, bis so viel Äther zugesetzt ist, dafs die wässerige Schicht verschwindet; dann entsteht eine allmählich verdünntere Lösung von Wasser in Äther.

Fig. 14.



Graphisch läfst sich das durch die nebenstehende Fig. 14 vorstellen. Sämtliche Möglichkeiten, von 100 Wasser bis 100 Äther sind auf AD und AE aufzutragen: auf AD die genommenen Mengen, auf AE die entstehenden Mischungen; AB entspricht dann der Zusammensetzung ungesättigter Lösungen von Äther in Wasser und teilt den Winkel EAD mitten durch, falls $AD = AE$ genommen ist. Bei B tritt dann die zweite Schicht auf, deren Zusammensetzung durch B_1 ausgedrückt wird; diese Zusammensetzung bleibt ungeändert, entsprechend dem horizontalen Lauf von BC und B_1C_1, bis schliefslich in C_1D_1 die Lösung von Wasser in Äther in reinen Äther übergeht. Ein leicht zu übersehender Faktor ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, und zwar, dafs die Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben ist. Ist dieser Dampf nicht vorhanden, dann ist auch die Zusammensetzung der Schichten eine wechselnde, je nach dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet; dieser Druck eben ist, falls Dampfbildung möglich ist und es sich nur um Wasser und Äther, also auch um Abschlufs von Luft handelt, immer konstant, entsprechend der Maximaltension einer gesättigten Lösung von Äther in Wasser oder Wasser in Äther.

Digitized by Google

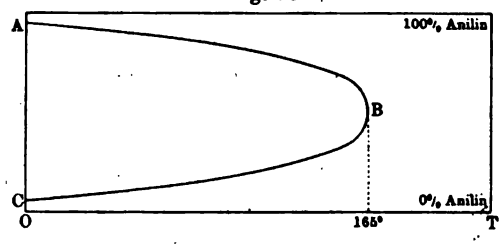
Die Untersuchung des Gesamtverhaltens bei irgend einem Flüssigkeitspaar kommt also wesentlich auf die Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen der durch BC und B_1C_1 angestellten Verhältnisse an:

So sei z. B. aus den Bestimmungen Alexejeffs[1]) eine Reihe vorgeführt. Die Versuche wurden derart angestellt, dafs gewogene Mengen, etwa von Anilin und Wasser, in Röhrchen erhitzt wurden, bis vollständige Mischung eintrat, bis also der Punkt B erreicht wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur	16°	55°	77°	142°	156°	164°	157°	68°	39°	25°	8°
Proz. Anilin	3,1	3,6	5,3	14	21	37	74	94	94,6	95	95,4

Diese Versuche sind in Fig. 15 graphisch dargestellt: die Zusammensetzung der beiden Schichten ist also durch ABC angedeutet, die Temperatur auf OT abgemessen; der Punkt B, der bei 165° erreicht ist, entspricht dann der vollständigen Mischbarkeit. Dieselbe schliefst die Reihe der sämtlichen bis dahin behandelten Möglichkeiten ab:

Fig. 15.



a) Nichtmischbarkeit (ziemlich allgemein bei festen Körpern);

b) die einfache Löslichkeit, wo nur der eine Körper den andern aufnimmt (ziemlich allgemein beim Vorhandensein eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander);

c) die gegenseitige Löslichlichkeit (zwei Flüssigkeiten);

d) die vollständige Mischbarkeit (immer bei Gasen).

Es sei hinzugefügt, dafs diese Temperatur der eintretenden vollkommenen Mischbarkeit für Flüssigkeitsmischungen mit der kritischen Temperatur für einzelne Flüssigkeiten vergleichbar

[1]) Ann. de chim. et de phys. 1886, 28, 305.

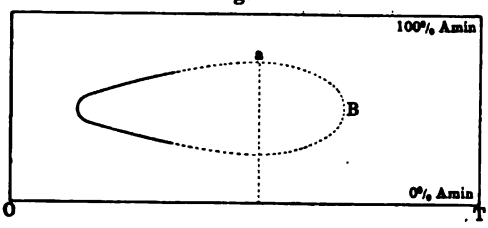
Digitized by Google

ist [1]). Wahrscheinlich wird dieselbe, sowie die begleitenden Verhältnisse von Druck und Zusammensetzung, bei Gesetzmäfsigkeiten über Beziehung zwischen Eigenschaften von Flüssigkeitsmischungen und Temperatur eine ebenso grofse Rolle spielen, wie die kritische Temperatur bei den Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen.

Der obige Fall entspricht dem Verhalten der meisten Flüssigkeitspaare, also derjenigen mit einer nach oben gelegenen Mischungstemperatur, und daher gewährt die Behandlung eines entgegengesetzten Falles eigentümliches Interesse:

Dimethylamin und Wasser entmischen sich bei steigender Temperatur und haben bei sinkender Temperatur vollständige Mischbarkeit. Thermodynamisch betrachtet, sieht man, in Verbindung mit dem bei der einfachen Mischbarkeit Erwähnten, sofort ein, dafs hier der Akt des Lösens mit Wärmeentwickelung verknüpft sein mufs, und daran schliefst sich sofort die Erwägung, dafs in diesen Fällen eine chemische Bindung, etwa Hydratbildung, eine Rolle spielen könne, wiewohl dieselbe damit durchaus nicht bewiesen ist; unwahrscheinlich ist aber die Existenz eines Dimethylaminhydrates nicht. Wäre dieselbe der Grund, so läfst sich erwarten, dafs bei steigender Temperatur, welche dieser eventuellen, unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Hydratbildung entgegentritt, eine Löslichkeitszunahme sich wiederum einstellt und zu einer zweiten Mischbarkeitsgrenze *B* führt. Das ganze Bild entspräche dann etwa der Fig. 16.

Fig. 16.



Das in derartigen Fällen zu erwartende Löslichkeitsminimum (*a*) ist z. B. schon bei einigen Mischungen, Wasser und Butylalkohol gefunden.

---

[1]) Orme Masson, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 500; Natanson, l. c. 9, 27.

Digitized by Google

b. Die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Tension. Handelt es sich um zwei Flüssigkeitsschichten und überliegenden Dampf, so ist etwas hervorzuheben, das von vornherein ersichtlich und auch zum Teil experimentell bestätigt ist. Der betreffende Dampf ist im Gleichgewicht mit den beiden Flüssigkeitsschichten, mit andern Worten, nimmt man einerseits mit Äther gesättigtes Wasser, anderseits mit Wasser gesättigten Äther, so werden beide Flüssigkeiten einen identischen Dampf abgeben, falls nur dafür Sorge getragen wird, dafs durch diese Dampfabgabe in der Flüssigkeitszusammensetzung keine Änderung hervorgerufen wird. Diese Identität bezieht sich natürlich auf Totalspannung wie auf die partielle Spannung beider Bestandteile. Nur ersteres ist bis dahin nachgewiesen. Im Falle von Äther und Wasser fand Konowalow[1]) bei 19,8°:

Ätherische Schicht:	Maximaltension	432,2 mm
Wässerige „	„	430,1 „

3. Die völlige Mischbarkeit.

Die völlige Mischbarkeit, welche, wie schon bemerkt, die Endstufe der Mischungserscheinung bildet, verdient eine etwas eingehendere Behandlung mit Rücksicht auf die fraktionierte Destillation, welche von den hier obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten bedingt wird. Drei wesentliche Punkte sind dabei zu berücksichtigen:

1. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden aus der flüssigen Mischung entweicht;

2. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Siedepunkte mit der Mischung im Gleichgewicht ist;

3. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht.

Über die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden entweicht, läfst sich nur soviel sagen, dafs dieselbe nicht unbedingt zusammenfällt mit derjenigen des Dampfes, welcher

[1]) Wied. Ann. 14, 34, 219.

Digitized by Google

mit der Flüssigkeitsmischung im Gleichgewicht ist. Letzterer wird sich offenbar erst bei genügend langsamer Destillation bilden und entspricht der Zusammensetzung $P_1 M_1 : P_2 M_2$, wo P_1 und P_2 die Partialtension der Bestandteile, M_1 und M_2 deren Molekulargewicht vorstellt; schliefslich ist $P_1 + P_2 = D$, wobei D dem Aufsendruck entspricht, bei dem das Sieden stattfindet.

Die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht, ist für die fraktionierte Destillation in erster Linie wesentlich, da, wie auch die gewählte Konstruktion der betreffenden Apparate sein mag, die Vorrichtung immer darauf hinzielt, die Flüssigkeit oder Mischung vom niedrigsten Siedepunkte zu erhalten.

Fig. 17.

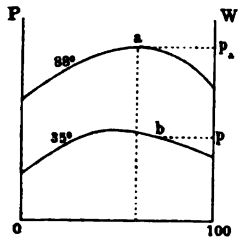


Fig. 18.

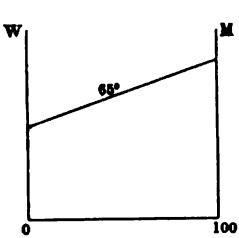
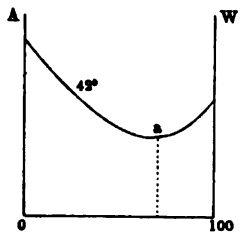


Fig. 19.



An der Hand von Konowalows Bestimmungen läfst sich dies mehr in Einzelheiten durchführen. Bei systematischer Bestimmung der Tensionen an verschiedenen Mischungen stellten sich drei Haupttypen heraus, die auch bei der Destillation sich als Hauptfälle zeigen:

1. Im ersten Falle, wovon Propylalkohol (P) und Wasser (W) als Beispiel genommen sei, zeigt sich bei einer bestimmten Zusammensetzung, entsprechend a bei 88° in Fig. 17, ein Tensionsmaximum.

2. Im zweiten Falle, z. B. Methylalkohol (M) und Wasser (W), zeigt sich dies Maximum nicht, entsprechend Fig. 18.

3. Im dritten Falle, wovon Ameisensäure (A) und Wasser (W) als Beispiel gewählt sei, zeigt sich ein Tensionsminimum, entsprechend a, Fig. 19.

Digitized by Google

Anschliefsend läfst sich nun leicht die Frage beantworten: Wann siedet eine bestimmte Mischung der hier untersuchten Flüssigkeit? Es ist bei der Temperatur, wo die in der Figur vorgestellte Tension dem bestehenden Aufsendruck gleich kommt; so wird z. B. beim Aufsendruck p, Fig. 17, das dem Mischungsverhältnis (b) entsprechende Gemenge bei 35° sieden. Welche Zusammensetzung der entwickelte Dampf, also das Destillat, dann hat, ergiebt sich aus Konowalows Daten nicht.

Bei der fraktionierten Destillation kommt es, wie schon bemerkt, auf die Flüssigkeit oder Mischung mit niedrigstem Siedepunkte, also gröfster Tension an; bei einem Druck p_a (Fig. 17) wird also aus jeder Mischung von Propylalkohol und Wasser bei ideal geleiteter Fraktionierung eine der Zusammensetzung a entsprechende Mischung erhalten werden; das Resultat wird die Zerlegung der zu fraktionierenden Mischung in ein Destillat von der Zusammensetzung a und in ein Residuum sein, das, höher siedend, entweder Propylalkohol oder Wasser ist, je nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit vom einen oder vom anderen mehr enthält, als der Zusammensetzung a entspricht. Eine vollständige Trennung ist also hier ausgeschlossen. Inwieweit die Destillation unter Druckverminderung hierin eine günstige Abänderung zu bringen vermag, wird dadurch entschieden, ob das auf niedere Temperaturen bezügliche Tensionsmaximum einer Zusammensetzung entspricht, die sich mehr von derjenigen der zu fraktionierenden Mischung entfernt. Etwas liefse sich diesbezüglich schon aus der Änderung der Tensionen beider Flüssigkeiten mit der Temperatur, resp. aus deren latenter Dampfwärme voraussagen. Es sei hinzugefügt, dafs die vor kurzem vorgeschlagene fraktionierte Destillation mit Dampf[1]) einem Arbeiten bei niederem Druck entspricht.

Der zweite Fall, wovon oben die Mischung von Methylalkohol und Wasser als Typus gewählt wurde, ist in Bezug auf dasjenige, was beim Fraktionieren vor sich gehen kann, der einfachste.

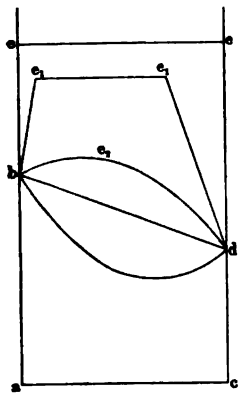
[1]) Journ. f. pr. Chem. 39, 39.

Digitized by Google

Eine der beiden Flüssigkeiten, hier Methylalkohol, geht zunächst über, die andere bleibt zurück oder destilliert zuletzt.

Im dritten Falle ist zu unterscheiden, je nachdem die Flüssigkeit eine Zusammensetzung hat, die links oder rechts von der Mischung mit dem Tensionsminimum liegt; im einen Falle destilliert zunächst die Linksflüssigkeit, hier Ameisensäure, im anderen Wasser; in beiden bleibt eine dem Tensionsminimum entsprechende Mischung zurück. Mit dem ersten Falle stimmt dies also in der Hinsicht überein, daſs auch dort eine vollkommene Trennung unerreichbar war; jedoch hat hier die nicht fraktionierbare Mischung den höchsten, dort den niedrigsten Siedepunkt.

Fig. 20.



Abgesehen von der fraktionierten Destillation läſst sich die obige Zusammenstellung der drei Hauptfälle noch von anderer Seite betrachten, falls die teilweise und nicht mischbaren Flüssigkeitspaare hinzugezogen werden. Sämtliche fünf reihen sich aneinander an. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten läſst sich von vornherein das Tensionsbild graphisch geben, indem einerseits in *a*, Fig. 20, die Tension *ab* des einen Bestandteiles, in *c* diejenige *cd* des andern aufgetragen wird; sämtlichen Mischungen entspricht dann die Tension $ae = ab + cd$. Tritt eine teilweise Mischbarkeit auf, so ändert sich die Linie *beed*, indem statt der vertikal ansteigenden Tensionsverhältnisse *be* und *de* das durch *be'* und *de'* dargestellte allmähliche Anwachsen sich einstellt, welches dann durch die auf zwei Schichten bezügliche Horizontale *e'e'* verbunden wird. Da die Tension jedes der Bestandteile bei dieser teilweisen Mischbarkeit kleiner sein muſs, als die des betreffenden Körpers an und für sich, so liegt auch die Linie *e'e'* unterhalb *ee*.

Durch die Existenz einer Maximaltension (bei Schichtenbildung) schlieſst sich nun diesem Fall der dritte an, wo völlige Mischbarkeit vorliegt, wo jedoch, wie bei Propylalkohol und Wasser, ein Tensionsmaximum bei bestimmten Mischungs-

Digitized by Google

verhältnissen vorliegt, wie dies durch be_2d vorgestellt wird. Aus dieser Überlegung folgt nun aber unmittelbar, wo die Flüssigkeitspaare anzutreffen sind, welche sich durch eine konstant siedende Mischung mit niedrigem Siedepunkte unterscheiden: Nimmt man z. B. einerseits Wasser und dazu die Glieder irgend einer homologen organischen Reihe von Alkoholen, Säuren etc., so sind (da die höchsten Glieder sich mit Wasser nicht mischen, wohl aber öfters die Anfangsglieder) die oben erwähnten Paare mit niedrig siedender Fraktion bei Wasser und dem eben noch damit mischbaren Grenzglied, wie Allylalkohol, Propylalkohol etc. anzutreffen. Liegen dabei die Siedepunkte der beiden Einzelflüssigkeiten ziemlich gleich, so ist die Erscheinung am auffallendsten, d. h. die Erniedrigung im Siedepunkte bei der konstant siedenden Mischung am stärksten. Dafs es sich hierbei nicht um ein Hydrat handelt, leuchtet nach obigem ein.

An chemische Bindung, resp. Hydratbildung, erinnert vielmehr der Fall Ameisensäure-Wasser, wo eine konstant siedende Mischung den *höchsten* Siedepunkt aufweist. Schon das Austreiben durch Sieden eines der zwei Körper, bis die konstante Zusammensetzung erreicht ist, erinnert an Bindung in bestimmtem Verhältnis; dazu kommt noch die Thatsache, dafs sehr oft eine bedeutende Siedepunktssteigung von unzweifelhaft chemischer Bindung die Folge ist, wie es z. B. die Siedepunkte von SO_3, H_2O und SO_4H_2 zeigen. Dafs dennoch auch in derartigen konstant siedenden Mischungen kein Hydrat vorliegt, wurde von Roscoe bereits dargethan, der nachwies, dafs z. B. die mit höchstem Siedepunkte übergehende Mischung von NO_3H und H_2O bei wechselndem Druck auch ihre Zusammensetzung ändert. Gleichgewichtszustände, wobei Hydrate eine Rolle spielen, sind damit jedoch nicht ausgeschlossen.

Da in praktisch vorliegenden Fällen von fraktionierter Destillation die ausführlichen Angaben über Tensionen der Mischung fehlen, kann man in roher Annäherung Einsicht in die Sachlage bekommen, indem man den Fall der Nichtmischbarkeit als Grenzfall ins Auge fafst. Es geht in diesem Falle zunächst eine Mischung im Verhältnis $P_1M_1 : P_2M_2$ über (P_1 und P_2 die Tensionen; M_1 und M_2 die Molekulargewichte) und eine der beiden

Digitized by Google

Flüssigkeiten bleibt zurück. Je weiter $P_1 M_1 : P_2 M_2$ sich von eins entfernt, je günstiger sind die Bedingungen. Daran schliefst sich, falls P_1 und P_2 für verschiedene Temperaturen bekannt sind, eine Andeutung für Aussicht bei Destillation unter anderem Druck. In zweiter Linie wird Einsicht gewonnen in die Fälle, welche bei Fraktionierung von Homologen günstig und ungünstig liegen. Es ist hier immer $\frac{P_1}{P_2} > 1$ und $\frac{M_1}{M_2} < 1$; letzterer Quotient wird aber um so weniger unter 1 kommen, je gröfser das Molekulargewicht, und damit wird für einen derartigen Fall $\frac{P_1 M_1}{P_2 M_2}$ am meisten von 1 differieren. So wird z. B. bei den homologen Jodiden die Aussicht verhältnismäfsig günstig sein, bei den homologen Hydrüren hingegen schlecht.

4. Interessante Specialfälle. Benzoesäure (resp. Salicylsäure) und Wasser.

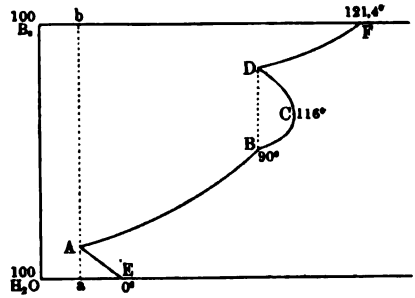
Während oben die Typen der physikalischen Mischungserscheinungen behandelt wurden, angefangen bei gänzlicher Nichtmischbarkeit, bis zur völligen Mischbarkeit, seien jetzt noch zwei Specialfälle angeführt, in erster Linie Benzoesäure und Wasser. Dabei handelt es sich wesentlich darum, dafs bei einem Körperpaar die Nichtmischbarkeit allmählich zur einfachen Löslichkeit, schliefslich zur gegenseitigen Löslichkeit, dann zur völligen Mischbarkeit sich verwandeln kann. Im vorliegenden Falle ist solche Übertragung durch Temperatursteigerung verwirklicht: Unterhalb der kryohydratischen Temperatur bleiben Eis und Benzoesäure ohne wesentliche Einwirkung; bei der Eisschmelzung fängt die einfache Löslichkeit von Benzoesäure in Wasser an, beim nachherigen Schmelzen der Säure tritt dann die gegenseitige Löslichkeit unter Wasserbildung auf, die schliefslich zur vollständigen Mischbarkeit wird. Die diesbezüglichen Untersuchungen von Alexejeff[1]) haben das Verhalten dahin

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. 1886, **28**, 308.

Digitized by Google

festgestellt, daſs die Benzoesäure, nachdem die mit steigender Temperatur wachsende Löslichkeit sich geltend gemacht hat, bei 90° schmilzt, also 31,4° unter der gewöhnlichen Schmelztemperatur 121,4°; einfaches Schmelzen ist es dann auch nicht, sondern Bildung einer an Benzoesäure reichen Schicht (95,88 Proc. Säure und 4,12 Proc. Wasser); die betreffende Schmelzerniedrigung lieſse sich dann auch aus der Formel $\frac{0{,}02\,T^2}{W}$ berechnen, falls nur W, die latente Schmelzwärme der Benzoesäure, bekannt wäre, die überstehende wässerige Schicht enthält 78,8 Proc. Wasser und 11,2 Proc. Säure. Unter allmählichem Ausgleich der Konzentrationsdifferenz fallen beide Schichten bei 116° zusammen; es tritt also vollständige Mischbarkeit ein.

Fig. 21.



Wird das Verhalten graphisch aufgetragen, so stellt sich die Zeichnung (Fig. 21) wesentlich als Kombination der früheren Fig. 11, S. 25, u. 15, S. 40, heraus: Die Löslichkeitskurve AB, anfangend bei der kryohydratischen Temperatur A, kommt bei der Schichtenbildung B zum Abschluſs. Der Ausdruck dieser Schichtenbildung gestaltet sich, wie in Fig. 15, als BCD, wo D der bei 90° gebildeten, an Benzoesäure reichen Schicht, C der totalen Mischbarkeit entspricht. Hieran schlieſst sich nun einerseits EA an, welche Linie die Gefrierpunkte resp. Schmelzpunkte des Eises angiebt bei allmählich steigendem Benzoesäuregehalt; und anderseits FD die Schmelzpunkte der Benzoesäure bei allmählich steigendem Wassergehalt.

Bemerkt sei schlieſslich, daſs die Zeichenebene sich wiederum in mehrere Felder verteilen läſst, deren jedes seine bestimmte Bedeutung hat:

Rechts von $EABCDF$: homogene flüssige Mischungen von Benzoesäure und Wasser.

Digitized by Google

Links von aAb: Nichtmischung resp. Eis und Benzoesäure.

AEa: unterkühlte Lösungen, welche unter Bildung der AE entsprechenden Lösung ausfrieren.

$ABDFb$: an Benzoesäure übersättigte Lösungen, die, unter Ausscheidung von Säure, auf die der Sättigung entsprechenden, durch AB und DF vorgestellten Konzentrationen zurückfallen.

DCB: instabile Mischungen, die sich unter Bildung zweier resp. BC und DC entsprechenden flüssigen Schichten entmischen.

Noch eine kleine Bemerkung zum Vergleich mit dem früheren, dem Verhalten von $AgNO_3$ und Wasser entsprechenden Bilde (Fig. 11, S. 25): BCD ist dort entweder nicht vorhanden oder so klein, dafs es der Beobachtung entgangen ist.

5. Interessante Spezialfälle. Feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen.

Wiewohl die Mischbarkeit bei festen Körpern im allgemeinen auf ein Minimum zurückgeht, so ist doch die gegenseitige Aufnahme in diesem Falle eine so oft auftretende Erscheinung, dafs der Ausdruck „feste Lösung" geeignet erschien, um die hier zu erwartenden Erscheinungen anderen an die Seite zu stellen, die schon eingehend untersucht wurden. Der völligen Mischbarkeit entspricht dann in vieler Hinsicht derjenige Fall bei festen Körpern, wo eine so weitgehende Isomorphie vorliegt, dafs Mischkrystalle von jeder Zusammensetzung möglich sind, wie bei den Alaunen. Interessant ist nun aber, dafs auch die teilweise Mischbarkeit bei festen Körperpaaren deren Analogen hat, d. h. Isomorphie kann bestehen, ohne jedoch soweit zu gehen, dafs sämtliche Mischungsverhältnisse möglich sind und, was diesem Falle entspricht, es kann eine sog. Isodimorphie vorliegen, wo in der Reihe der möglichen Zusammensetzungen eine gewisse Zwischenstufe fehlt: das tetragonale $BeSO_4 . 4H_2O$ z. B. kann vom rhombischen $BeSeO_4 . 4H_2O$ aufnehmen bis zum Molekülverhältnis $7{,}33\ BeSO_4 . 4H_2O : BeSeO_4 . 4H_2O$; mehr Seleniat tritt nicht ein, oder vielmehr die Mischbarkeit wird bei dessen Mehrgehalt erst

Digitized by Google

wieder möglich, falls das Verhältnis $4\,BeSO_4 . 4H_2O : BeSeO_4 . 4H_2O$ geworden ist und dann ist die Form die rhombische wie beim reinen Seleniat. Graphisch entspricht dies vollkommen der Fig. 14 (S. 39): AB stellt die Reihe der Mischkrystalle vor, welche ausgehend vom reinen Berylliumsulfat $\infty : 1$ bis zum Verhältnis 7,33 : 1 durchgeht; hält die Lösung beider Salze in zwischen B und C, d. h. zwischen 7,33 : 1 und 4 : 1 liegenden Verhältnissen, so scheiden sich nebeneinander die zwei diesen beiden Zusammensetzungen entsprechenden Formen aus; bei Mehrgehalt an Seleniat schliefslich entsteht die durch $C_1 D_1$ vorgestellte Reihe von Mischkrystallen, die im reinen Seleniat 0 : 1 abschliefst. Retgers[1]), der dies von Topsoë entdeckte Verhalten in mehreren Fällen ausführlich untersucht hat, stellt das diesbezügliche Ergebnis durch eine Mischungsformel folgender Art vor:

(reg.) 18,2 Proz. $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28,5 Proz. (quadr.),

was zum Ausdruck bringt, dafs Natriumchlorat sich regulär mischt mit Silberchlorat bis zur Zusammensetzung 18,2 Proz. $AgClO_3$ 81,8 Proz. $NaClO_3$; dann fehlt eine Stufe, wo mehr $AgClO_3$ vorhanden, bis 28,5 Proz. $NaClO_3$ und 71,5 Proz. $AgClO_3$ sich wieder erfüllen läfst, dann aber quadratisch krystallisierend, was beim Mehrgehalt bis zum reinen Silberchlorat der Fall bleibt. Es sei hinzugefügt, dafs, wie bei der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten, obiges Resultat im allgemeinen von der Temperatur abhängig sein wird und zwar die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dafs bei einer gewissen Temperatur diese teilweise Mischbarkeit in völlige Isomorphie übergeht, wenigstens da, wo die beiderseitigen Mischungen dieselbe Krystallform zeigen, während sonst bei einer bestimmten Mischung Dimorphie eintritt, welche sich allmählich weiter entwickelt und schliefslich bei den Endgliedern bei einer Temperatur zurückzufinden ist, die sich da als Umwandlungstemperatur zeigen wird.

Schliefslich mag das wichtige Resultat nicht unerwähnt bleiben, wozu Küster[2]) bei seiner Untersuchung isomorpher

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 593. — [2]) l. c. 5, 601; 8, 577; 12, 508; 15, 86.

Digitized by Google

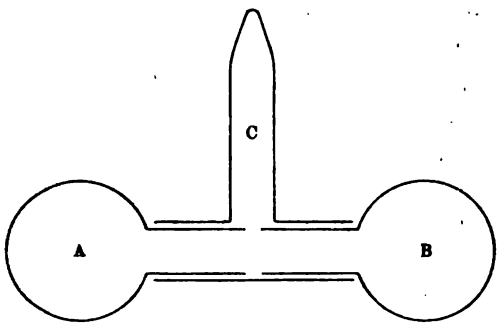
Mischungen in Bezug auf deren Schmelzpunkt gelangt. Indem nach Fig. 11, S. 24, die Schmelzpunkte der betreffenden Körper *D* und *F* durch gegenseitige Beimischung eine Erniedrigung erleiden und bis zum durch *A* vorgestellten Minimum herabsinken, bringt die Isomorphie eine Reihe von Schmelzpunkten in den Gemischen hervor, die durch eine gerade Linie zwischen *D* und *F* gegeben wird.

D. Chemische Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

1. Die Maximaltension bei Hydraten.

Um die Haupterscheinungen auf diesem Gebiete in allmählicher Entwickelung darzustellen, seien die einfachsten Fälle vorausgeschickt, um daraus bei der manchmal verwickelten Sachlage einen umfassenden Einblick zu gewinnen.

Fig. 22.



Einfach und gut untersucht, daher als Typus für andere Fälle sind die Salzhydrate zu betrachten, wo es sich also um das Verhalten von Wasser und Salz handelt für den Fall, dass die Bindung des ersteren als sog. Krystallwasser möglich ist.

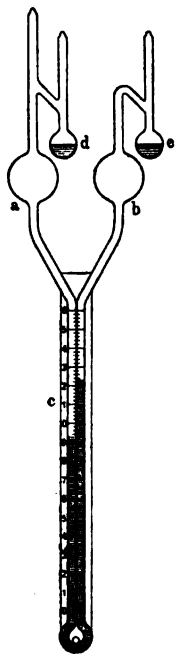
Bekanntlich geben derartige Salzhydrate im Vakuum Wasser als Dampf ab. Grundsatz dabei ist, dafs diese Abgabe bis zu einer für ein bestimmtes Salz bei gegebener Temperatur bestimmten Tension geht, unabhängig von der Wassermenge, welche schon als Dampf abgegeben wurde. Experimentell ist dieser Satz wohl am schärfsten geprüft durch Andreae[1]), der in einem Apparate von beistehender Form (Fig. 22) z. B. zwei Strontiumchloridmuster, $SrCl_2 . 6H_2O$, der Tension nach verglich, wovon

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 241.

Digitized by Google

das eine in *A* nur zum kleinen, das andere in *B* zum gröfsten Teil entwässert war, entsprechend den Zusammensetzungen $SrCl_2\,4{,}69\,H_2O$ und $SrCl_2\,2\,H_2O$. Nach monatelangem Verbleiben im Schubladen zeigte die Wägung keine Dampfübertragung, was der Fall gewesen wäre bei Verschiedenheit der beiderseitigen Tensionen, um so mehr, als der Apparat mit Hülfe des angekitteten T-Stückes evakuiert war.

Fig. 23.



Derartige bestimmte Krystallwassertensionen sind gemessen und wohl am genauesten durch Frowein[1]) in einem Tensimeter, den die Fig. 23 wiedergiebt. Das eine Reservoir *e* enthält Schwefelsäure, das andere *d* ist mit dem völlig trockenen (dazu am besten von einem halben Wassermolekül beraubten), feingepulverten Salze beschickt; die verbundene, möglichst zusammengebogene U-Röhre enthält Olivenöl und der ganze Apparat ist an der Quecksilberpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Die Differenz des Ölniveaus entspricht also der zu messenden Tension und kann an einer Milchglasskala bis in Zehntelmillimetern geschätzt werden. Im Herwigschen Wasserbade wird das Ganze auf bestimmter Temperatur gehalten, bis die Niveaukonstanz der Ölsäule anweist, dafs der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Folgende tabellarische Zusammensetzung der Resultate sei vorgeführt, worin der Druck auf Millimeter Quecksilber umgerechnet ist:

$Na_2HPO_4.12H_2O$	$ZnSO_4.7H_2O$	$SrCl_2.6H_2O$	$CuSO_4.5H_2O$	$BaCl_2.2H_2O$
17° 28 10,531	18° 8,406	19° 7 5,61	13° 95 2,993	18° 25 2,97
27° 21,575	29° 95 22,389	37° 55 19,86	39° 7 21,701	43° 45 21,117

Aus diesen Daten ergiebt sich zunächst, dafs die Maximaltension mit der Temperatur ansteigt. Das diesbezügliche Gesetz läfst sich in derselben Weise thermodynamisch herleiten, wie dasjenige für die Maximaltension einer Flüssigkeit, Wasser z. B. (s. S. 13) und entspricht somit der Formel:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 1, 362; 7, 260; 17, 52.

Digitized by Google

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q die latente Verdampfungswärme pro Kilogrammmolekül, also pro 18 kg Wasser, falls es sich entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Dampf aus dem krystallwasserhaltigen Salze $S.nH_2O$ entwickelt:

$$\frac{1}{n} S.nH_2O = \frac{1}{n} S + H_2O.$$

Wird diese Gleichung an den Beobachtungen bei $Na_2HPO_4.12H_2O$ geprüft, so hat man, falls q konstant angenommen wird:

$$l.p = -\frac{q}{2T} + Konst.$$

oder, nach Verwandlung in gewöhnliche Logarithmen:

$$l.p = -\frac{q}{4{,}6\,T} + Konst. = B - \frac{A}{T}.$$

Aus den Daten bei 6° 8 und 27° berechnet sich dann:

$$l.p = 10{,}6213 - \frac{2786{,}23}{T},$$

und hiermit die nachstehende Tabelle:

Temp.	p gefunden	p berechnet
6° 8	4,606	(4,606)
10° 82	6,383	6,386
15°	8,837	8,85
17° 28	10,531	10,55
20° 15	13,087	13,093
23° 02	16,191	16,184
27°	21,575	(21,575)

Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute, und noch weiter läfst sich die Kontrolle der obigen Formel führen bei Berücksichtigung, dafs

$$A = \frac{q}{4{,}6}, \text{ also } q = 12817.$$

Diese Zahl mufs also der Wärme entsprechen, welche absorbiert wird, falls Natriumhydrophosphat 18 kg Krystallwasser als Dampf verliert; kalorimetrisch wurde entsprechendes gefunden.

Die Prüfung läfst sich noch in etwas anderer Weise anstellen, indem in Betracht gezogen wird, dafs die Wärme, bei Bindung von Wasserdampf zu Krystallwasser entwickelt, zerlegt

Digitized by Google

werden kann in diejenige (L), welche bei einfacher Kondensation zu Wasser frei wird und die, welche bei Bindung dieses Wassers zu Krystallwasser entsteht (Q). Dieser letzte Wert läfst sich direkt finden, indem man L, die latente Verdampfungswärme des Wassers, an dessen Maximaltension P verknüpft:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{L}{2\,T^2},$$

also:

$$\frac{d.l.P}{d.T} - \frac{d.l.p}{d.T} = \frac{d.l.P/p}{d.T} = \frac{d.l.F}{d.T} = \frac{L-q}{2\,T^2} = \frac{Q}{2\,T^2},$$

worin F, das Verhältnis zwischen Wasser- und Krystallwassertension ist. Berechnet man, nach Integration, aus zwei Bestimmungen den Wert von Q für $BaCl_2 . 2H_2O$ nach folgender Gleichung:

$$l . F_1/F_2 = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

so ist:

Temp.	F	Q
18°25	0,1905	3800,
43°45	0,3204	

während 3830 als Differenz der Lösungswärme pro 18 kg Krystallwasser für wasserhaltiges und wasserfreies Salz gefunden wurden.

2. Plötzliche Änderung der Maximaltension. Darstellung von Hydraten.

Wird ein krystallwasserhaltiges Salz systematisch entwässert unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension, so zeigt sich zunächst deren Konstanz und diese kann erhalten bleiben, bis eben noch genügend Krystallwasser vorhanden ist, um durch Verdampfung die betreffende Tension zu liefern. Anders liegt der Fall dort, wo die Wasserentziehung unter Bildung von wasserärmeren Hydraten vor sich geht, wie beim Kupfersulfat[1]). Folgende Daten wurden da bei allmählicher Wasserentnahme erhalten (Temp. 50°):

$CuSO_4 . 4\frac{1}{2}H_2O$ 46,3 mm — $CuSO_4 . 3\frac{1}{2}H_2O$ 47,1 mm — $CuSO_4 . 2\frac{1}{2}H_2O$ 29,9 mm

$CuSO_4 . 1\frac{1}{2}H_2O$ 29,7 mm — $CuSO_4 . \frac{1}{2}H_2O$ 4,4 mm

[1]) Pareau, Pompbarometer. Diss. 1875.

Digitized by Google

Das Gesamtresultat ist durch die Fig. 24 veranschaulicht derart, dafs die Tension vertikal und der $CuSO_4$gehalt nach rechts aufgetragen wurde; es kommt darauf hinaus, dafs bei Zusammensetzungen zwischen $CuSO_4 . 5H_2O$ und $CuSO_4 . 3H_2O$ die Tension sich auf 47 mm hält, um dann auf 30 mm zu sinken, bis nur ein einziges Molekül Wasser, entsprechend $CuSO_4 . H_2O$, gebunden ist; dann geht die Tension bis auf 4,4 mm zurück, um schliefslich für das Anhydrid Null zu werden. Diese sprungweise Änderung, die durch successive Bildung der Hydrate $CuSO_4 . 3H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$ veranlafst wird, schliefst offenbar eine Methode in sich zur Entdeckung sämtlicher, bei gegebener Tempera-

Fig. 24.

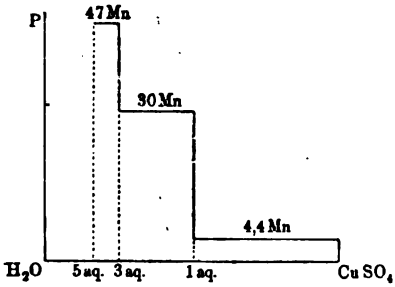
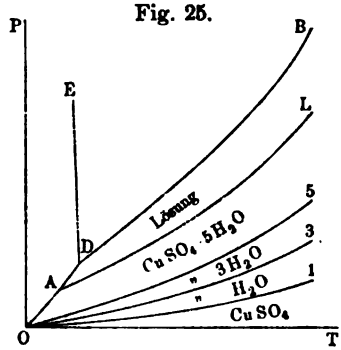


Fig. 25.



tur existierender Hydrate und da bei gröfserer Tension im allgemeinen eine schnellere Wasserabgabe erfolgt, kann mit Müller-Erzbach das Aufsuchen derartiger Hydrate stattfinden, indem die Verdampfungsgeschwindigkeit im Exsiccator systematisch vermittelt wird; nur tritt dabei als störender Faktor die allmähliche Änderung der Oberfläche durch Wasserabgabe auf.

Ziehen wir jetzt, auf Kupfersulfat zurückkommend, auch den Einfluſs der Temperatur mit in Betracht, und tragen wir sämtliche Tensionen graphisch auf in Fig. 25, so erhalten wir drei Kurven O_5, O_3 und O_1, welche sich resp. auf die Hydrate $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . 3H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$ beziehen und also den Maximaldruck angeben, welcher in den nachfolgend bezeichneten Gleichgewichtszuständen obwaltet:

Digitized by Google

$$CuSO_4 . 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 3H_2O + 2H_2O;$$
$$CuSO_4 . 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . H_2O + 2H_2O$$

und $$CuSO_4 . H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O.$$

Noch weiter läfst sich jedoch das Tensionsbild in Fig. 25 entwickeln, indem die Frage beantwortet wird: was findet statt beim Versuch, den Wasserdampfdruck höher aufzuführen als denjenigen, welcher der Maximaltension von $CuSO_4 . 5H_2O$ entspricht? Es bildet sich dann die gesättigte Lösung, sobald der betreffende Druck deren Maximaltension zu übersteigen anfängt; letztere, die Tension der gesättigten Kupfersulfatlösungen, wollen wir also durch eine weitere Kurve AL eintragen und dann kommt die abschliefsende Grenztension, welche beim allmählichen Ansteigen des Wasserdampfdruckes und Verdünnung der Salzlösung erreicht wird und der Maximaltension des reinen Wassers entspricht, welche also durch die Kurve DB vorgestellt sei. Von letzterer Kurve sei noch bemerkt, dafs sie bei 0°, etwa in D, durch diejenige der Maximaltension vom Eis, OD, unterbrochen wird und dafs der Schnittpunkt A von dieser neuen Kurve mit derjenigen AL, welche sich auf die gesättigte Lösung bezieht, dem kryohydratischen Punkte entspricht. Durch das Liniengebilde $BDOT$ sind also sämtliche Möglichkeiten, bei Anwesenheit von Wasserdampf, vorgestellt und zwar:

OD für reines Eis; DB für reines Wasser; D für beide, sog. Tripelpunkt.

$BDAL$ Existenzfeld der verdünnten Lösungen.

AL gesättigte Lösungen, abschliefsend im kryohydratischen Punkte, wo Dampf, Salz, Eis und Lösung nebeneinander bestehen können und also von Quadrupelpunkt gesprochen werden kann.

LAO_5 Existenzfeld für $CuSO_4 . 5H_2O$.

O_5 gleichzeitige Existenz von $CuSO_4 . 5H_2O$ und $CuSO_4 . 3H_2O$.

$5O_3$ Existenzfeld für $CuSO_4 . 3H_2O$.

O_3 gleichzeitige Existenz von $CuSO_4 . 3H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$.

$3O_1$ Existenzfeld für $CuSO_4 . H_2O$.

$1O$ gleichzeitige Existenz von $CuSO_4 . H_2O$ und $CuSO_4$.

$1OT$ Existenzfeld für $CuSO_4$.

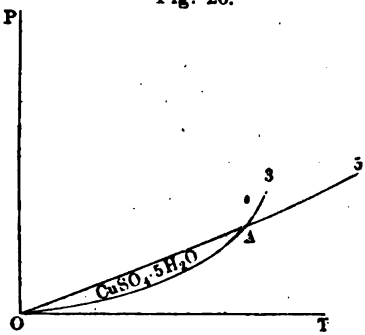
Digitized by Google

Fügen wir eine Anwendung hinzu, so ist AL die Wasserdampfdruckgrenze, oberhalb deren Kupfersulfat verfliefst; O_5 diejenige, unterhalb deren dies Salz effloresziert, LAO_5 der Zustand, welcher in Bezug auf Trockne und Feuchtigkeit in einem Exsiccator, etwa durch entsprechend verdünnte Schwefelsäure hervorgerufen, obwalten mufs, um Salz von der richtigen Zusammensetzung $CuSO_4 . 5H_2O$ zu erhalten aus einem Präparat, das entweder feucht oder effloresziert ist.

3. Existenz und Abwesenheit von intermediären Hydraten.

Verfolgen wir das obige Kurvenbild nach rechts und erwägen wir die Möglichkeit, dafs irgend ein Kurvenpaar sich schneidet. Steigt z. B. die Tension O_3 von $CuSO_4 . 3H_2O$ stärker an als diejenige O_5 von $CuSO_4 . 5H_2O$, bis beide zusammentreffen, wie es in der Fig. 26 durch den Punkt A vorgestellt ist. Die notwendige Folge davon ist ersichtlich: das Salz mit $3H_2O$ bekommt eine gröfsere Maximaltension als dasjenige mit $5H_2O$ und wird sich in letzteres umwandeln nach der Gleichung:

Fig. 26.



$$2CuSO_4 . 3H_2O = CuSO_4 . 5H_2O + CuSO_4 . H_2O,$$

mit anderen Worten, wie es auch die Figur zeigt, das Existenzgebiet des Salzes mit $3H_2O$ schliefst rechts von A, also bei höheren Temperaturen, als A entspricht, ab[1]). In einer derartigen Thatsache mag die Ursache zu finden sein, weshalb mögliche Hydrate fehlen: das $CuSO_4 . 4H_2O$ z. B. mag wohl eine höhere Maximaltension haben als $CuSO_4 . 5H_2O$ und deshalb nicht darstellbar sein.

[1]) Andeutungen eines derartigen Verhaltens liegen beim $SO_4Na_2 . 7H_2O$, das sich aus übersättigten Glaubersalzlösungen ausscheidet, vor; dies Salz trübt sich mit der Zeit, bis es ganz porzellanweifs wird, wohl durch die folgende Verwandlung: $10SO_4Na_2 . 7H_2O = 7SO_4Na_2 . 10H_2O + 3SO_4Na_2$.

Digitized by Google

4. Schmelzerscheinung bei krystallwasserhaltigen Salzen. Übersättigte Lösungen.

Eine zweite Möglichkeit, die der eben beregten entspricht, ist die, dafs nicht ein auf zwei Hydrate bezügliches Kurvenpaar sich schneidet, sondern die Kurve des höchsten Hydrats (5 in Fig. 25) auf diejenige für Sättigung (AL in Fig. 25) stöfst. Aus demselben Grunde wie oben wird unter diesen Umständen das betreffende Hydrat unter Bildung eines wasserärmeren Salzes zerfallen, daneben jedoch jetzt Bildung der gesättigten Lösung, also teilweise Schmelzung eintreten. Die bestuntersuchte Erscheinung auf diesem Gebiete tritt wohl beim Glaubersalze auf:

Das betreffende Salz $SO_4Na_2 . 10H_2O$ zeigt bei 32,6° eine Schmelzerscheinung, indem sich eine gesättigte Lösung unter Ausscheidung von SO_4Na_2 bildet. Dafs thatsächlich die Tensionsverhältnisse dem oben Erwähnten entsprechen, zeigt das S. 52 beschriebene Tensimeter, indem es als Differentialtensimeter benutzt wird und einerseits trockenes Glaubersalz (etwa eines halben Wassermolekül beraubtes), anderseits eben angefeuchtetes Salz erhält. Die Niveaudifferenz in Millimetern Öl an der Skala ablesbar, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur einen Überdruck zu Gunsten der gesättigten Lösung, welche allmählich abnimmt und bei 32,6° zum Verschwinden kommt:

Temperatur	29°	30°83	31°79	32°09	32°35	32°5	32°6	33°05
Druckdiffer.	23,8	10,8	5,6	3,6	1,6	?	0	0

An diese Umwandlung bei 32,6° verbindet sich nun aber eine notwendige Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve für Glaubersalz, die wir eben aus den Tensionen der gesättigten Lösung herleiten wollen. Die Änderung dieser Tension P ist bekanntlich mit der Temperatur an folgender Bedingung verknüpft:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

worin q die Wärme vorstellt, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasserdampf zur gesättigten Lösung werden. Dieser Wärmewert besteht offenbar aus zwei Teilen, der Kondensationswärme einerseits und dem der Wärme, welche sich entwickelt, falls das

Digitized by Google

kondensierte Wasser sich sättigt. Erstere Gröfse ist positiv, nach Regnault 18 (606,5 — 0,695 t), letztere im allgemeinen negativ. Es ist nun aber diese letztere Gröfse, welche sich für Glaubersalz durch die Umwandlung bei 32,6° durch die von Wärmeabsorption begleitete Schmelzerscheinung plötzlich ändert. Sie war — 960 und wird + 270, wodurch q vor und nach Umwandlung resp. 10510 — 960 = 9550 und 10780 wird. Beim Durchgang durch die Umwandlungstemperatur mufs also $d.P$ plötzlich steigen; die betreffende Kurve zeigt mit andern Worten einen Knick, wie die Fig. 27 angiebt. Dieser Knick mufs aber in der Löslichkeitskurve seinen Rückschlag finden, mufs ja, da

Fig. 27.

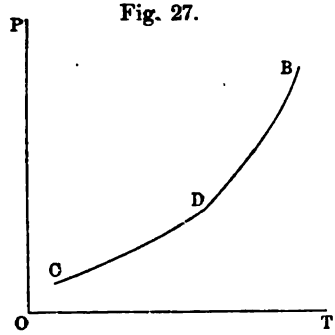
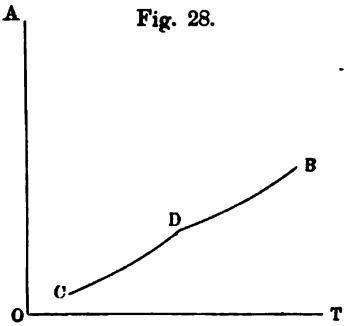


Fig. 28.



das in Lösung gehende Salz eine Tensionsabnahme veranlafst, eine plötzliche Steigung des Tensionsanwachses notwendig mit einer plötzlichen Abnahme des Konzentrationsanwachses verknüpft sein wie die Fig. 28 angiebt. Dies entspricht bekanntlich auch den Löslichkeitsbestimmungen, wie noch aus folgenden Angaben über die Na_2SO_4-Menge, welche 100 Teile Wasser aufnehmen können, erhellt:

Bei Sättigung von $Na_2SO_4.10H_2O$:

31°84	40	$\frac{d.C}{d.t} = \frac{9,78}{0,81} = 12,1.$
32°65	49,78	

Bei Sättigung von Na_2SO_4:

32°65	49,78	$\frac{d.C}{d.t} = \frac{-2,78}{17,35} = -0,16.$
50°	47	

Es sei schliefslich bemerkt, dafs dieser Zusammenhang sich auch zur Schlufsfolgerung im umgekehrten Sinne benutzen läfst.

Digitized by Google

Zunächst ist dann ganz im allgemeinen zu betonen, daſs, falls ein Salz irgend eine Umwandlung bei bestimmter Temperatur erleidet, die Löslichkeit des Umwandlungsprodukts oberhalb dieser Temperatur eine geringere als die des ursprünglichen Salzes sein muſs, denn nur dann wird die Umwandlung sich in Berührung mit einer Spur Lösungsmittel im erwähnten Sinne zeigen. Damit ist ein für allemal die Notwendigkeit eines abwärts gehenden Knicks in der Löslichkeitskurve bei der Umwandlungstemperatur gegeben. Hieran schlieſst sich die Notwendigkeit des aufwärts gehenden Knicks in der Tensionskurve, und, will man weiter verfolgen, die Notwendigkeit einer Wärmeabsorption bei der Umwandlung, die durch steigende Temperatur veranlaſst wird.

Der beregte Knick in der Löslichkeitskurve, der also genetisch mit der Umwandlungserscheinung unter Wärmeabsorption zusammenhängt, steht anderseits im nächsten Zusammenhang mit der Existenz übersättigter Lösungen. Zieht man die Linie BD in der Fig. 28 nach links als DA durch, so entsteht das zwischen AD und CD liegende Gebiet als graphische Darstellung der Lösungen, denen der doppelte Charakter, ungesättigt in Bezug auf Na_2SO_4, übersättigt in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10H_2O$ zukommt; das Gebiet entspricht mit andern Worten den allbekannten übersättigten Glaubersalzlösungen. Beachtung verdient, daſs aus dieser Betrachtung die Existenz einer zweiten Art von übersättigten Lösungen hervorgeht, und zwar beim Durchziehen der Linie CD nach rechts als DE, wo dann das zwischen ED und DB eingeschlossene Gebiet, bei Nichtsättigung an $Na_2SO_4 . 10H_2O$, auf Übersättigung an Na_2SO_4 hinweist. Diese übersättigten Lösungen zweiter Art scheinen jedoch im allgemeinen weniger haltbar. Es sei schlieſslich bemerkt, daſs ein derartiges Paar übersättigter Lösungen nicht nur an die Existenz verschiedener Hydrate verknüpft ist, wie bei Glaubersalz, Soda u. s. w., sondern auf obigem mit jeder andern Umwandlung zusammengehen kann, wie z. B. bei Ammoniumnitrat, wo nur die Existenz verschiedener Krystallformen vorliegt.

Vervollständigen wir schlieſslich diese Glaubersalzbetrach-

Digitized by Google

tungen durch Mitberücksichtigung des ganz eigentümlichen Hydrats mit sieben Wassermolekülen, das sich aus übersättigten Lösungen in der Kälte als grofse klare Krystalle ausscheidet. Auch hiervon bestimmte Löwel die Löslichkeit, welche in der Fig. 29 durch ED wiedergegeben ist, während CA sich auf das bis 34° verfolgte Glaubersalz und BD sich auf das bis 18° untersuchte Anhydrid bezieht. Zunächst stellt sich dann heraus, dafs sämtliche an Heptahydrat gesättigte Lösungen übersättigt sind, während das für Glaubersalz und dessen Anhydrid nur bei bestimmten Temperaturen der Fall war. Der Schwerpunkt liegt jedoch in der Tension dieses dritten Salzes $SO_4Na_2 . 7H_2O$, welche zwar nicht direkt gemessen, dennoch diejenige des Glaubersalzes $SO_4Na_2 . 10H_2O$ übersteigen mufs, wiewohl letzteres mehr Wasser enthält. Stehen wir deshalb bei den der Fig. 29 entsprechenden Tensionen still und führen wir dieselben in Fig. 30 vor.

Fig. 29.

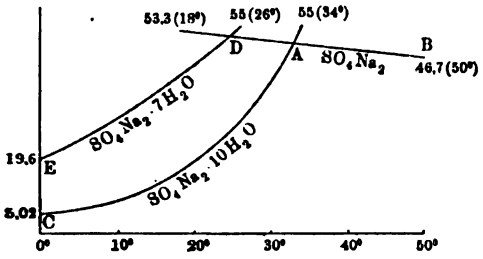
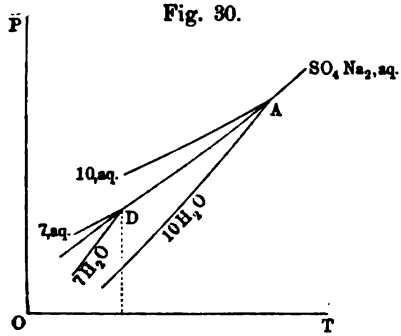


Fig. 30.



Die Tension der gesättigten Anhydridlösung ist durch DA vorgestellt, A der Punkt 32°6, wo Glaubersalz ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) unter Bildung der gesättigten Anhydridlösung schmilzt und wo also seine Tension derjenigen dieser Lösung gleichkommt (30,82 mm), um dieselbe nachher zu überschreiten; die Glaubersalztension ist demnach durch die Kurve $10H_2O$ vorgestellt. Bei D, entsprechend einer Temperatur von 24°2, mufs nach den Löslichkeitsbestimmungen, wie Fig. 29 zeigt, eine analoge Schmelz-

Digitized by Google

erscheinung bei $SO_4Na_2 . 7H_2O$ eintreten; dieses Salz bekommt also auch bei dieser Temperatur eine Tension, die derjenigen der gesättigten Anhydridlösung gleich ist; dieselbe ist demnach in der Fig. 30 durch $7H_2O$ vorgestellt und ohne weiteres erhellt, dafs sie diejenige des Glaubersalzes übersteigt. Daher auch wohl die eigentümliche Änderung, welche das beregte Heptahydrat allmählich in eine porzellanweifse Masse verwandelt und wahrscheinlich durch Zerfall in Dekahydrat und Anhydrid bedingt ist. Vollständigkeitshalber sind in derselben Fig. 30 die Tensionen der gesättigten Lösungen von Heptahydrat und Dekahydrat durch die Linien 7, *aq* und 10, *aq* angedeutet. Sie treffen, entsprechend gleich gewordener Löslichkeit, resp. in *D* und *A* mit der auf die Anhydridlösung bezüglichen Kurve zusammen und liegen nach links oberhalb derselben, entsprechend der geringeren Konzentration der betreffenden Lösungen.

5. Die völlige Schmelzung eines Hydrats und die Existenz von zwei gesättigten Lösungen bei derselben Temperatur.

Eine letzte im Hinblick auf die Sachlage bei Hydraten sehr wesentliche Erscheinung ist, dafs es Hydrate giebt, welche beim Schmelzen nicht, wie Glaubersalz, zu einer Abscheidung von niederem Hydrat Anlafs geben, sondern eine völlig klare Schmelze erzeugen. Diese Erscheinung ist beim Chlorcalcium $CaCl_2 . 6H_2O$ durch Roozeboom[1]) eingehend untersucht. Wie allbekannt, schmilzt dieses Salz bei 30,2° und läfst sich also die Löslichkeitskurve bis zu diesem Schmelzpunkt verfolgen, wobei vom kryohydratischen Punkte (— 55°) an folgende Resultate erhalten wurden:

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung
— 55°	$CaCl_2$ 14,5 H_2O
0	„ 10,37 „
10	„ 9,49 „
20	„ 8,28 „
25	„ 7,52 „
28,5	„ 6,81 „
29,5	„ 6,46 „
30,2	„ 6 „

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 31.

Digitized by Google

Das Eigentümliche in diesen und derartigen Fällen liegt jedoch darin, daſs gesättigte Lösungen existieren, die noch reicher an $CaCl_2$ sind und dennoch bei einer niederen Temperatur, also unterhalb 30,2° erhalten wurden. Einleuchtend ist dies sofort, falls man von geschmolzenem $CaCl_2 . 6H_2O$ bei 30,2° ausgeht und überlegt, daſs sich dieser Schmelzpunkt wie jeder andere durch Zusatz von löslichen Fremdkörpern erniedrigt, also durch Zusatz von Wasser und auch durch denjenigen von Chlorcalcium; im ersten Falle gelangt man dann auf die in obiger Tabelle verzeichnete Löslichkeitskurve, im zweiten auf die neue, welche durch folgende Daten belegt wird:

29,6° . . . . . $CaCl_2$ 5,7 H_2O
29,2 . . . . . „ 5,41 „

Diese Schmelzpunkterniedrigung lieſs sich sogar aus der bekannten Formel für die molekulare Schmelzerniedrigung (t):

$$t = \frac{0{,}02\ T^2}{W} = 35{,}3 \quad (T = 273 + 30{,}2 \qquad W = 52{,}1\ ^1)$$

berechnen, falls das Hydrat ohne inneren Zerfall geschmolzen war, wie dies z. B. beim Hydrat von Phosphorpentoxyd, resp. Phosphorsäure, schärfer noch bei den sog. Kohlehydraten der Fall sein mag. Tritt aber beim Schmelzen ein innerer Zerfall und damit Gleichgewicht zwischen Wasser und niederem Hydrat ein, so wird die zugefügte molekulare Wassermenge nicht die berechnete molekulare Erniedrigung veranlassen, u. A. da durch Verschiebung des Gleichgewichts ein Teil des zugesetzten Wassers zum Verschwinden kommt[2]).

Einen sehr eingehenden Einblick gewährt für diese Fälle die Betrachtung der Tension der gesättigten Lösungen. Setzen wir die bekannte Formel an:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2},$$

so wird, falls es sich um die gesättigte Lösung von $CaCl_2 . 6H_2O$ handelt, der Wert von q die Summe von der latenten Verdampfungswärme (L) von 18 kg Wasser und von der Wärme

[1]) Pickering, Berl. Ber. 27, 74. — [2]) Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 201. Le Chatelier, l. c. 21, 557.

Digitized by Google

(hier negativ), welche bei Sättigung dieser 18 kg Wasser mit $CaCl_2 . 6 H_2O$, nach folgender Gleichung, entwickelt wird:

$$H_2O + \frac{1}{a - 6} CaCl_2 . 6 H_2O = \frac{1}{a - 6} CaCl_2 . a H_2O,$$

worin $CaCl_2 . a H_2O$ die Zusammensetzung der gesättigten Lösung vorstellt. Ist $-W$ die Wärme, welche beim Lösen von der molekularen Menge $CaCl_2 . 6 H_2O$ bis zur Sättigung entwickelt wird, so ist:

$$q = L - \frac{W}{a - 6}.$$

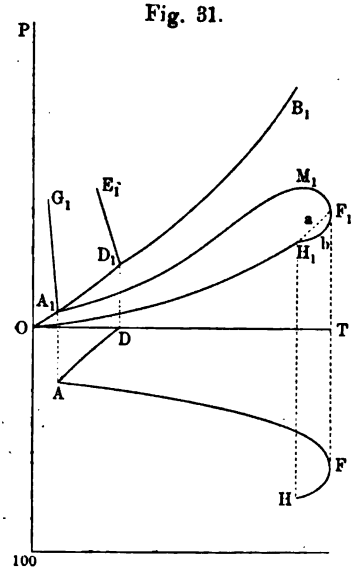
Falls die Löslichkeit am kleinsten, d. h. a am gröfsten ist, beim kryohydratischen Punkte also ($a = 14{,}5$ S. 62), hat q demnach seinen Maximalwert. Dann nimmt q ab um für:

$$L = \frac{W}{a - 6}$$

auf Null herab zu sinken, und hernach negativ, sogar $-\infty$ bei $a = 6$ zu werden und dann für $a < 6$ wieder zu positiven Werten zurückzukehren.

Diesen Änderungen in q entspricht für die Tension anfangs ein Ansteigen bis zu einem Maximalwert (bei 28,5° nach S. 34), dann ein Abfallen und beim Schmelzpunkt 30,2°, wo $a = 6$ ein unendlich grofser negativer $d.P/d.T$ Wert; letzterer wird dann wieder positiv, bis bei 29,2° unter fortwährend ansteigender Konzentration die Ausscheidung des Hydrates $CaCl_2 . 4 H_2O$ eintritt und alles zu einer Mischung von diesem und $CaCl_2 . 6 H_2O$ erstarrt. Die Tension entspricht von dort an der Krystallwassertension des letzteren Salzes. Durch die Fig. 31 ist dies Verhalten klargelegt. Dieselbe ist als eine Erweiterung der Fig. 13, S. 35 zu

Fig. 31.



Digitized by Google

betrachten. Dort, beim Silbernitrat liefs sich die gesättigte Lösung bis zum Schmelzpunkt des Salzes verfolgen: der kryohydratische Punkt A_1, das Tensionsmaximum M, der Wert $d.P/d.T = -\infty$ in F, finden sich schon dort vor. Jetzt dehnt sich die Figur aus auf Lösungen, welche noch weniger Wasser enthalten als das geschmolzene Salz, welches ja ein Hydrat ist; es tritt das Kurvenstück F_1H_1 hinzu, welches auf einen zweiten auf OA_1 (Tensionskurve für Eis, die bis zum Tripelpunkt D_1 hinaufgeht) gelegenen kryohydratischen Punkt hinauskommen würde, falls nicht in H_1 Ausscheidung des Salzes $CaCl_2.4H_2O$ auftrat. Das Tensionsbild wird demnach abgeschlossen durch die Kurve OH_1 für Krystallwassertension von $CaCl_2.6H_2O$, welche Kurve bei der Fortsetzung in F_1 (Tension des geschmolzenen Salzes) eintreffen mufs. Nur entspricht H_1aF_1 als Fortsetzung von OH_1 einem instabilen Zustande; bis H_1 handelt es sich um die Tension, welche erreicht wird, falls $CaCl_2.6H_2O$ unter Bildung von $CaCl_2.4H_2O$ Wasserdampf abgiebt; von H_1 an führt jedoch diese Wasserabgabe auf eine Lösung, welche weniger als $6H_2O$ auf $1\,CaCl_2$ enthält, und die sich einstellende Tension H_1bF_1 ist also diejenige dieser gesättigten Lösung.

Berücksichtigen wir jetzt die Beziehung zwischen Tension und Konzentration, welche wir unterhalb OT in der Fig. 31 auftragen wollen, indem auf O 100 die Menge $CaCl_2$ ausgemessen wird, die in 100 Teilen Lösung vorhanden ist. A entspricht dann der Zusammensetzung beim kryohydratischen Punkte, AD den Gefrierpunkten sämtlicher Chlorcalciumlösungen bis zum Gefrierpunkte des reinen Wassers in D. Von A geht dann anderseits die Löslichkeitskurve für $CaCl_2.6H_2O$ aus, in seinen zwei Teilen, die resp. A_1F_1 und F_1H_1 entsprechen und sich auf Lösungen beziehen, die mehr oder weniger Wasser enthalten als das Hydrat. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Tension giebt nun aber einige Einsicht in den Lauf dieser beiden Äste, speciell beim Punkt F, wo sie zusammentreffen. Die Tensionszunahme nach der Temperatur $\left(\frac{d.P}{d.T}\right)$ ist doch einerseits Folge vom Temperatureinfluſs ohne Konzentrationsänderung

Digitized by Google

$\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C$, anderseits vom begleitenden Konzentrationszuwachs $\left(\frac{d.C}{d.T}\right)$, also:

$$\frac{d.P}{d.T} = \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C + \left(\frac{d.C}{d.T}\right)\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T,$$

worin $\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T$ die Zunahme der Tension, welche den Konzentrationsanwachs begleitet, eine bekanntlich negative Gröfse irgend $-a$. Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{d.C}{d.T} = \frac{\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C - \left(\frac{d.P}{d.T}\right)}{a} = \frac{P\,(q_c - q)}{2a\,T^2},$$

worin q_c die Wärme, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasser zur gesättigten Lösung werden, etwa durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge von letzterer; q aber ist die Wärme bei Sättigung von 18 kg Wasser mit $CaCl_2 . 6H_2O$. Diese wird also beim Schmelzpunkt unendlich grofs negativ und dadurch $\frac{d.C}{d.T}$ unendlich grofs positiv, d. h. die Sättigungskurve geht bei F durch eine vertikale Tangente, wie Fig. 31 angiebt. Dies steht im Einklang mit der oben S. 63 erwähnten Erwartung, dafs die Schmelzpunkterniedrigung bei $CaCl_2 . 6H_2O$ durch Wasser oder $CaCl_2$ zu klein ausfällt.

Ergänzend sei noch bemerkt, dafs man also auf zwei verschiedenen Wegen zum Schlufs gelangt, dafs die Schmelzerniedrigung beim Chlorcalciumhydrat durch Zusatz von Wasser oder Chlorcalcium eine zu kleine sein mufs. Beide Entwickelungen gehen denn auch wesentlich von derselben Grundannahme aus; erstere geht vom durch teilweise Zersetzung eingetretenen Gleichgewichtszustand im geschmolzenen Hydrate aus; letztere gründet sich auf die Existenz einer Wasserdampftension eben in dieser Schmelze, welche wohl mit teilweisem Zerfall des Hydrats aufs innigste verknüpft ist. Diejenigen Hydrate also, welche geschmolzen keine Wasserdampftension zeigen[1]), würden sich voraussichtlich zu der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 201.

Digitized by Google

Schmelzerniedrigung durch Zusatz der Bestandteile normal verhalten, was bei Körpern, wie Schwefelsäure wohl sehr annähernd, bei Kohlehydraten im vollen Umfange der Fall sein wird.

6. Einblick in das Gesamtverhalten zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken. Chlor und Jod.

Nachdem oben die Haupterscheinungen, welche beim Zusammenkommen zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken, erörtert sind, kommt es jetzt darauf an, in einem bestimmten Falle das Gesamtverhalten klar zu legen, d. h. festzustellen, was entsteht, falls bei wechselnder Temperatur Druck- und Mengenverhältnisse zweier chemisch aufeinander wirkender Körper zusammen sind. Als Beispiel sei das gegenseitige Verhalten von Chlor und Jod gewählt [1]).

Die vollständige Lösung der Aufgabe kommt also darauf hinaus, für alle möglichen Fälle zu ermitteln, was aus einer gegebenen Menge Chlor wird, falls sie bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck mit einer ebenfalls gegebenen Menge Jod zusammengebracht wird. Diese Aufgabe ist nur teilweise gelöst, indem zunächst nur in Bezug auf Druck diejenigen Möglichkeiten berücksichtigt wurden, wo Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben war und also der Druck der Maximaltension entsprach.

Wir wollen das mit dieser Einschränkung erhaltene Gesamtbild entwickeln, indem wir vom bekannten festen Monochlorjod, JCl, ausgehen. Dasselbe schmilzt bei 27°2 und so sei Schmelzpunkt und Zusammensetzung graphisch aufgetragen in einer Fig. 32 (a. f. S.), wo nach atomistischen Verhältnissen auf der Vertikalen ausgemessen wird und also der betreffende Punkt halbwegs zwischen der Chlor und Jod allein entsprechenden Horizontalen zu liegen kommt in einer Entfernung nach rechts, die 27°2 entspricht. Dieser Punkt f entspricht dann dem Schmelzpunkte des Chlorcalciumhydrats und wie dort verzweigen sich jetzt von f aus zwei Kurvenäste, welche sich resp. auf Zusatz von überschüssigem Chlor oder Jod beziehen. Fangen wir mit Zusatz von Jod an, so entsteht die Reihe der durch denselben veran-

[1]) Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11.

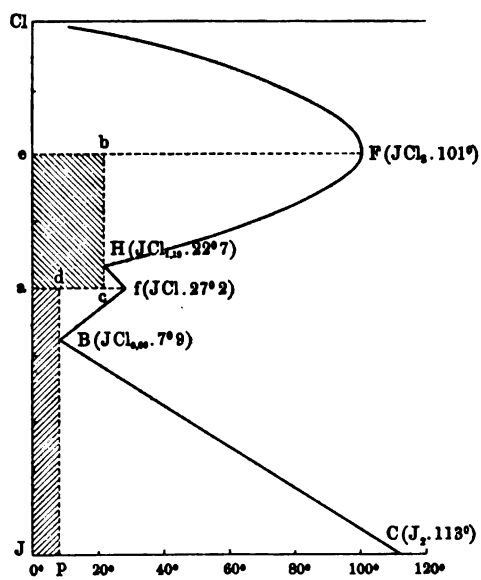
Digitized by Google

lafsten erniedrigten Schmelzpunkte, durch fB dargestellt. Dieselben entsprechen der Formel:

$$t = \frac{0{,}02\,T^2}{W} \quad (T = 273 + 27°2;\ W = 16{,}42),$$

was darauf hinweist, dass im Gegensatz zum Chlorcalciumhydrat, der zugesetzte Bestandteil Jod als Fremdkörper wirkt, wohl weil beim Schmelzen von Chlorjod keine beträchtliche Dissociation unter Jodabspaltung in der Schmelze eintritt, was auch der Beobachtung entspricht, dass der Dampf wesentlich aus Chlor und Jod im gebundenen Zustande besteht. Diese Linie fB schliefst ab bei eingetretener Sättigung an Jod, wobei der Schmelzpunkt auf 7°9 gesunken ist und die Zusammensetzung der Lösung $JCl_{0{,}66}$ entspricht. Diese Flüssigkeit erstarrt dann beim Abkühlen oder vielmehr bei Wärmeentnahme zu einer Mischung von Jod und Chlorjod, indem die Temperatur von 7°9 bis zum völligen Erstarren inne gehalten wird. In diesen Punkt B stösst nun aber ebenfalls die Schmelzpunktskurve des Jods an, da derselbe durch allmählichen Zusatz von Chlor, resp. Chlorjod, von 113°, dem Schmelzpunkt von reinem Jod, bis 7°9, dem Schmelzpunkt bei Sättigung von Chlorjod entsprechend, herabsinkt. Diese Linie ist als BC gezeichnet und damit ist das Gesamtbild entwickelt von demjenigen was, von Chlorjod ausgehend, durch Zusatz von Jod verwirklichbar ist.

Fig. 32.



Digitized by Google

Gehen wir jetzt wiederum vom Chlorjod, also von f aus, indem jetzt Chlor zugesetzt wird, so bildet sich ebenfalls eine Linie, welche auf Schmelzerniedrigung beim Chlorjod, jetzt durch überschüssiges Chlor, hinweist und entsprechend fH läuft, um schon bei 22°7 in H, durch Sättigung an Trichlorjod (JCl_3) zum Abschluss zu kommen; die Flüssigkeit hat dort eine Zusammensetzung $JCl_{1,19}$ und erstarrt bei Wärmeentnahme völlig zu einer Mischung von JCl und JCl_3 unter Innehalten der Temperatur von 22°7. In H stösst nun aber ebenfalls die Kurve an, welche sich auf Schmelzerniedrigung von JCl_3 durch Zusatz von Jod, resp. Monochlorjod bezieht und in F, beim Schmelzpunkt 101° vom reinen JCl_3 anfängt. Die graphische Darstellung wird dann zum Abschluss gebracht durch die ebenfalls von F ausgehende Kurve für Schmelzerniedrigung bei JCl_3 durch Zusatz von Chlor. Vollständig wurde dann der Versuch in dieser Richtung nicht durchgeführt. Das Resultat wird abhängen von der Form, worin sich bei immer niederer Temperatur und Vermehrung der Chlormenge das Chlor ausscheidet. Findet dies in fester Form statt, so schliefst die Figur nach oben ab, wie unten beim Jod, mit der Schmelzlinie für Chlor; dieselbe fängt in irgend einem Punkte des Kurvenstücks links oberhalb F an, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Cl_2 und JCl_3; sie verläuft dann rechts nach oben, um beim Schmelzpunkt des reinen Chlors die Chlorachse zu treffen. Da diese Schmelztemperatur bei — 102° liegt, ist das betreffende Kurvenstück in der Figur 32 fortgelassen.

Nachdem also durch die nebenstehende Figur 32 das Gesamtbild der vorliegenden Verhältnisse klargelegt ist, sei jetzt wiederum durch Verteilung in Felder die physikalische Bedeutung der Zeichenebene umschrieben:

Rechts vom Kurvenkomplex $ClFHfBC$ handelt es sich um flüssige Mischungen, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich vom reinen Chlor bis zum reinen Jod ändern kann; daneben der Dampf bei Maximaltension; der Kurvenkomplex selber bildet die Grenze, wo sich eben neben der beregten flüssigen Mischung eine feste Substanz auszuscheiden anfängt, und zwar auf $ClFH$

Digitized by Google

das Trichlorjod, auf HfB das Monochlorjod und auf BC das Jod.

Links vom Kurvenkomplex schliefslich handelt es sich um Zustände, die als nicht stabil zu bezeichnen sind und unter Bildung zweier Bestandteile zerfallen, entweder in feste Substanzen:

$ebca$ in JCl_3 und JCl
$Jpda$ in J_2 und JCl,

oder in feste Substanz und Lösung:

$ClFe$ und HFb in JCl_3 und eine durch resp. ClF und FH vorgestellte Lösung;

Hfc und Bfd in JCl und eine durch resp. Hf und fB vorgestellte Lösung;

BCp in J_2 und eine durch BC vorgestellte Lösung.

Nur den durch Cl, F, f und J gehenden Horizontalen entsprechen offenbar einzelne Körper, resp. Chlor, Trichlorjod, Monochlorjod und Jod.

In Bezug auf die Zahl der nebeneinander vorhandenen Komplexe (Phasen) läfst sich folgendes bemerken:

1. Das Feld rechts von dem Grenzliniensystem entspricht deren zwei, einer Flüssigkeit und einem Dampf.

2. Das Grenzliniensystem drei, indem sich da ein fester Körper als dritter Komplex ausscheidet.

3. Die Schnittpunkte zweier Grenzlinien entsprechen deren vier, da die beiden, den einzelnen Linien entsprechenden festen Substanzen dort nebeneinander bestehen.

Von dieser Seite betrachtet, sind H und B als Quadrupelpunkte aufzufassen, wo resp. nebeneinander bestehen:

in H: Dampf, Flüssigkeit $JCl_{1,19}$, JCl_3 und JCl;
„ B: „ „ $JCl_{0,66}$, J_2 „ „

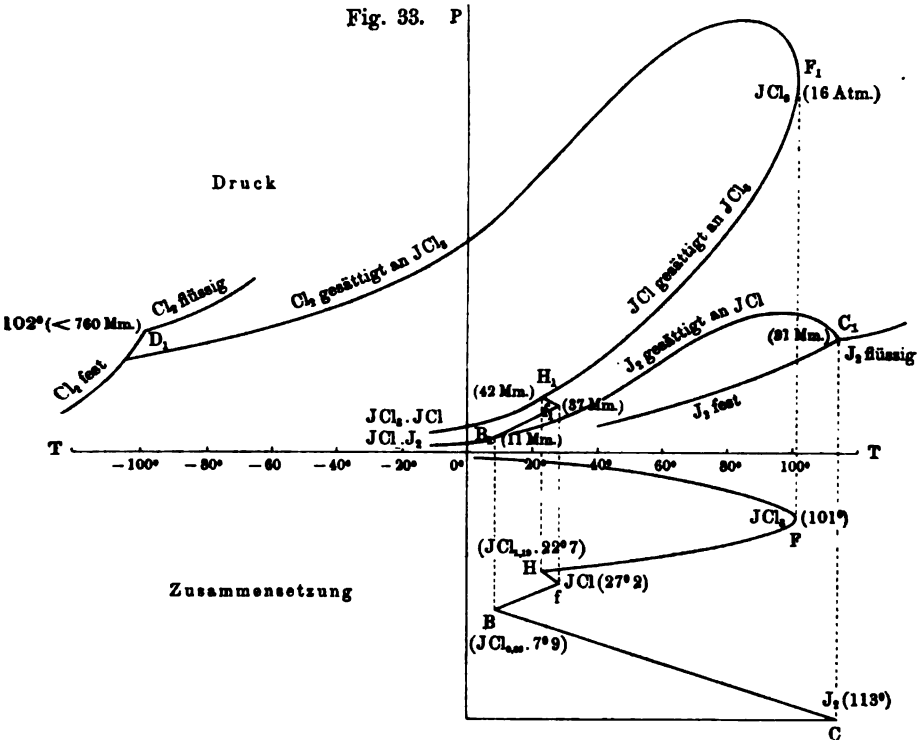
Das Obige ist jetzt noch dahin zu vervollständigen, dafs auch der immer als anwesend vorausgesetzte Dampf mit zu berücksichtigen ist. Bei den früher behandelten Hydraten lag in dieser Beziehung ein einfacher Fall vor, da der Dampf nur einen der Bestandteile, und zwar das Wasser, enthielt und also eine ein-

Digitized by Google

fache Tensionsbestimmung ausreichte. Hier liegt die Sache anders, da Chlor und Jod beide im Dampf vorhanden sind, zum Teil auch gebunden; der Tensionsbestimmung ist also auch die Analyse beizufügen; beide Resultate seien nacheinander erwähnt:

Einen Überblick über die Tensionsverhältnisse erhält man, indem die die Hauptdaten enthaltende Fig. 33 im Licht der früher betonten Gesetzmäfsigkeit betrachtet wird.

Fig. 33.



Die Hauptdaten beziehen sich auf die auch in der Fig. 32 durch entsprechende Buchstaben dargestellten Temperaturen, wobei Schmelzerscheinungen eintreten:

D_1 — Schmelzpunkt von Cl_2 (— 102°) : Druck 11 Atm.
F_1 — „ „ JCl_3 (101°) : „ 16 „
H_1 — „ „ JCl_3,JCl(22°7) : „ 42 mm
f_1 — „ „ JCl (27°2) : „ 37 „

Digitized by Google

. B_1 — Schmelzpunkt von JCl, J_2 (7° 9) : Druck 11 mm
C_1 — „ „ J_2 (113°) : „ 91 „

Berücksichtigen wir jetzt, dafs Trichlorjod im geschmolzenen Zustande zum Teil in Chlor und Chlorjod zerfallen ist, was schon daraus hervorgeht, dafs der mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht befindliche Dampf nur Chlor und wenig Monochlorjod enthält. Die Tensionskurve, wovon F_1 einen Punkt bildet, entspricht dann ganz der in Fig. 31 (S. 64) abgebildeten Tensionskurve des Chlorcalciumhydrats $A_1 M_1 F_1 H_1$; zunächst die vertikale Tangente in F_1, dann das Kurvenstück links oberhalb F_1, das sich bei sinkender Temperatur auf steigenden Chlorgehalt bezieht und deshalb anfangs Druckzunahme entspricht; dann aber sinkt diese Tension und stöfst die Kurve auf diejenige, welche der Tension für festes Chlor entspricht, OA (Fig. 31). Drittens, das Kurvenstück $F_1 H_1$, worauf bei sinkender Temperatur auch die Chlormenge abnimmt, bis aus der Flüssigkeit in H_1 sich neben dem vorhandenen JCl_3 auch JCl ausscheidet. Links von H_1 tritt dann auch die Tensionskurve von JCl_3 auf, wie beim Chlorcalcium diejenige des Hexahydrats. Der sich bei H_1 anschliefsende Kurvenkomplex $H_1 f_1 B_1$, der sich auf den Schmelzpunkt von JCl(f) und die Erniedrigung durch resp. JCl_3(fH) und J_2(fB) bezieht, würde ganz dem von F_1 ausgehenden Komplex entsprechen, falls auch JCl beim Schmelzen zerfiel. Da das nicht der Fall ist, wird auch die Existenz der vertikalen Tangente zweifelhaft und man hat nunmehr mit zwei verschiedenen Tensionsänderungen zu thun, die resp. von Lösung des JCl_3 und des J_2 in Cl veranlafst werden. Links von B_1 tritt dann wiederum die Tensionskurve von ClJ auf. Das letzte Kurvenstück $B_1 C_1$ bezieht sich auf steigende Temperatur bei Sättigung von geschmolzenem ClJ an J_2; es schliefst mit einer vertikalen Tangente beim Schmelzpunkt von Jod ab, wo auch die beiden Tensionskurven für festes und flüssiges Chlor zusammentreffen.

Digitized by Google

E. Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern. Physikalische Gleichgewichtserscheinungen.

Hat man mit drei verschiedenen Körpern zu thun und berücksichtigt man, auch falls chemische Einwirkung ausgeschlossen ist, die Möglichkeiten von gegenseitiger Löslichkeit u. s. w., so liegt eine sehr umfassende Aufgabe vor, deren Umfang und deren teilweise Lösung an der Hand eines bestimmten Beispiels zu geben sind.

Es handelt sich dabei um die Untersuchungen von Wright[1]) über aus drei Metallen gebildete Legierungen, welche also wesentlich dem Verhalten von Mischungen dreier Metalle gewidmet waren; gleichzeitig kam jedoch der analoge Fall dreier Flüssigkeiten, Essigsäure, Chloroform und Wasser, in Betracht und eben diese leicht zu verfolgenden Gleichgewichtserscheinungen seien hier eingehender vorgeführt. Am einfachsten liegt die Sache, falls man von dem fast unmischbaren Flüssigkeitspaar Chloroform und Wasser ausgeht und den Einfluſs verfolgt, welchen wachsender Zusatz von Essigsäure ausübt. Es entwickelt sich dann eine allmählich steigende gegenseitige Löslichkeit, wie sie auch durch Temperaturzunahme bewirkt wird. Folgende Daten weisen dies aus:

Zusammensetzung der beiden Schichten bei steigendem Zusatz von Essigsäure bei 18°.

	Schwere Schicht			Leichte Schicht		
	$CHCl_3$	H_2O	$C_2H_4O_2$	$CHCl_3$	H_2O	$C_2H_4O_2$
Nr. 1	67	5	28	18	31	51
„ 2	60	8	32	25	25	50
„ 3	56	10	34	29	23	48

Diese Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit schliefst, wie es auch bei der durch Temperatursteigerung veranlafsten Erscheinung der Fall ist, mit der völligen Mischbarkeit ab, was bei folgender Zusammensetzung zutrifft:

$$42\,CHCl_3 \quad 16\,H_2O \quad 42\,C_2H_4O_2.$$

[1]) Roy. Soc. Proc. 49, 174; 50, 372.

Digitized by Google

Die graphische Darstellung des so umschriebenen Verhaltens ist mittels eines gleichschenkeligen Dreiecks ABC durchgeführt, derart, dafs man sich die Gewichte der vorhandenen Bestandteile, resp. in A, B und C zerlegt denkt, z. B. $CHCl_3$ also 42 in A, H_2O also 16 in B, $C_2H_4O_2$ also 42 in C. Der Schwerpunkt L dieses Gewichtskomplexes ist dann als Vorstellung der in Rede stehenden Zusammensetzung benutzt. Die von diesem Punkte vertikal auf BC, AC und AB gezogenen Linien, deren Summe einen konstanten Wert hat, entsprechen dann den in resp. A, B und C gedachten Mengen.

Bedeutend gewinnt die Vorstellungsweise an Durchsichtigkeit, falls man das gleichschenkelige Dreieck in anderer Weise benutzt [1]) und z. B. die Kante AB, Fig. 34, in drei Stücken AD, DE und

Fig. 34.

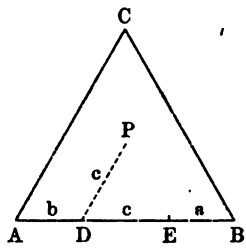
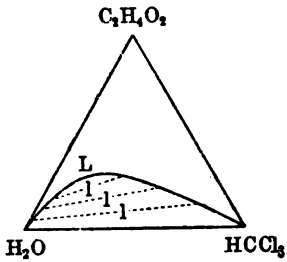


Fig. 35.



EB verteilt, die den resp. Mengen b, c und a von B, C und A entsprechen. Wird jetzt von D aus eine Linie DP parallel zu AC ausgemessen, deren Länge gleich c ist, dann giebt P in einfacher Weise die betreffende Zusammensetzung an: AD ist die Menge vom in B gedachten Körper, DP diejenige von C und die Kantenlänge minus diesen beiden Stücken entspricht der Menge von A.

Wird diese Vorstellungsweise auf den obigen Fall angewandt und denkt man sich in A, B und C resp. Wasser, Chloroform und Essigsäure, so entspricht Fig. 35 der ungefähren Sachlage. Die auf H_2O und HCl_3 ruhende Kurve drückt das allmähliche sich Anschliefsen beider Schichten aus, welches durch Zusatz von

[1]) Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 464; Rozeboom, l. c. **15**, 147.

Digitized by Google

Essigsäure erfolgt. Die Hülfslinien l verbinden die nebeneinander bestehenden Schichten und deren Limite L entspricht der Zusammensetzung, wo völlige Mischbarkeit eintritt.

Es sei schliefslich bemerkt, dafs die obige Vorstellungsweise vollkommen am Platze ist, dort, wo es sich um drei Körper handelt, die einander ziemlich gleichwertig gegenüber stehen. Handelt es sich dagegen, wie in der grofsen Mehrheit von Fällen, um Körper, wovon zwei sich einander ganz anders als dem dritten gegenüber verhalten, z. B. wie zwei Salze und Wasser sich nur in diesem dritten lösen, was schliefslich auch im obigen Falle ziemlich zutrifft, so ist die Benutzung rechtwinkeliger Achsen vorzuziehen. Die Menge der zwei Körper kann dann in irgend einer einfachen Weise, z. B. auf bestimmtes Gewicht des dritten bezogen und dann in bekannter Weise als Ordinate und Abscisse aufgetragen werden.

Einfluſs der Temperatur. Nach Wahl einer der vorher beschriebenen Darstellungsweisen ist die Einführung des Temperatureinflusses wohl am geeignetsten graphisch darzustellen, indem man die Temperatur auf eine Achse aufträgt, die senkrecht zur Ebene steht, welche die oben angeführte Zeichnung enthält und durch den Achsenursprung (A, Fig. 34) geht. Bei steigender Temperatur ändert sich dann das besprochene Bild in einfacher Weise, indem durch allmähliche Löslichkeitszunahme schliefslich die völlige Mischbarkeit erreicht wird, welche dann durch die Umzüge des gleichschenkeligen Dreiecks dargestellt wird. Bei abnehmender Temperatur verwickelt sich die Sache, um beim allmählichen Festwerden der drei Körper sich wiederum sehr einfach zu gestalten, wo die im allgemeinen auftretende Nichtmischbarkeit das ganze Problem hinfällig macht.

F. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern.

Auch die Untersuchung chemischer Gleichgewichtserscheinungen ist, falls es sich um die gleichzeitige Wirkung dreier Körper handelt, nur vereinzelt systematisch durchgeführt. Das

Digitized by Google

Hauptgewicht ist dabei auf die Doppelsalze gelegt, wovon wir den Schönit ($K_2SO_2 . MgSO_2 . 6H_2O$) als Beispiel vorführen wollen, während anderseits die etwas verwickelteren Verhältnisse bei den Doppelverbindungen von Eisenchlorid und Salzsäure klarzulegen sind.

1. Der Schönit, $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$ [1]).

Bei Untersuchung dieses Doppelsalzes, dessen Existenzfähigkeit in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen, bei resp. -3^0 und $+92^0$ abgeschlossen wird, war die Frage nach Möglichkeit des Auftretens ganz allgemein zu lösen. Sogar geht aus der Untersuchung hervor, was von der Kombination K_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O wird, falls sowohl Mengenverhältnisse als Temperatur verändert werden. Nur einige Einschränkung war bei dieser umfassenden Aufgabe gestellt und zwar, dafs als Druck die Tension der betreffenden Lösung gewählt wurde und die Verhältnisse also liegen, wie sie beim Arbeiten im offenen Gefäfse sich zeigen. Die Temperatur anderseits war abgegrenzt durch die Eisbildung, resp. die kryohydratischen Erscheinungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse einen natürlichen Abschluſs finden; hinauf wurde bis zum Siedepunkt der betreffenden Lösungen die Untersuchung durchgeführt.

Die zwei Umwandlungen des Schönits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schönits beiderseitig abschliefsen, sind nicht derselben Art. Bei Abkühlung in Berührung mit Wasser nimmt Schönit bei bestimmter Temperatur dasselbe auf und zerfällt in die Einzelsalze. Beim Erwärmen verliert er bei ebenfalls bestimmter Temperatur Krystallwasser, jedoch ohne weiteren Zerfall unter Bildung eines wasserärmeren Hydrats, $(SO_4)MgK_2 . 4H_2O$, das, dem Astrakanit, $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O$, in Zusammensetzung entsprechend, als Kaliastrakanit bezeichnet wurde [2]). Folgende Gleichungen bringen die betreffenden Umwandlungen zum Ausdruck:

[1]) van der Heide, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 416. — [2]) Derselbe, Berl. Ber. 26, 414; Naupert, Wense, l. c. 26, 873.

Digitized by Google

(1) $SO_4K_2 + SO_4Mg.7H_2O = (SO_4)_2MgK_2.6H_2O + H_2O$

(2) $(SO_4)_2MgK_2.6H_2O = (SO_4)_2MgK_2.4H_2O + 2H_2O$

Die erste Umwandlung zeigte sich, indem sich bei Krystallisation einer Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht eine vollkommen feste, teils aus Eis bestehende Masse ergab, die beim Auftauen die Krystalle von Kalium- und Magnesiumsulfat neben einander zeigte, Schönit war abwesend, bildete sich jedoch allmählich bei Zimmertemperatur unter Aufzehrung der erstgenannten Salze. Um die betreffende, hier vorliegende Temperaturgrenze zu ermitteln, wurde statt der sogenannten dilatometrischen die bei niederer Temperatur bequemere, sogenannte thermometrische Methode benutzt. Etwa 80 g Schönit wurden mit 40 g Wasser gemischt und, unter Umrühren mit Thermometer, in Schnee und Salz abgekühlt; die pro Minute verzeichnete Temperaturabnahme zeigte bei -3^0 ein Minimum. Nachdem die vollkommen festgewordene Masse, mit Baumwolle umgeben, sich selbst überlassen war, wurde die Temperatursteigerung ermittelt. Wiederum hielt das Thermometer bei -3^0. Dies ist also die Temperatur, welche der obigen Umwandlung (1) entspricht. Die zweite Umwandlung zeigte sich dadurch, dafs bei Krystallisation von Lösungen, welche Kalium- und Magnesiumsulfat enthalten, in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schönits, $(SO_4)_2MgK_2.6H_2O$, ein wasserärmeres Salz, $(SO_4)_2MgK_2.4H_2O$, Kaliastrakanit, auftrat und das Dilatometer zeigte, dafs diese Umwandlung bei 92^0 stattfand. In Berührung mit Wasser sind also für Schönit die Temperaturen von -3^0 und $+92^0$ die äufsersten Existenzgrenzen.

Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nach Feststellung der obigen Daten wurde jetzt die mehr allgemeine Frage in Angriff genommen: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselndem Verhältnis mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es läfst sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, die aus einer genaueren Betrachtung der bei 92^0 vor sich gehenden Spaltung des Schönits hervorgeht. Die gemachte Analyse der bei 92^0 an dem sich umwandelnden Schönit gesättigten Lösung ergab auf 100 Lösung:

Digitized by Google

$$17{,}6\,K_2SO_4 \quad \text{und} \quad 18{,}7\,MgSO_4,$$

d. i. in Molekülen:

$$100\,H_2O + 2{,}9\,K_2SO_4 + 4{,}4\,MgSO_4.$$

Die genauere Umwandlungsformel ist also:

$$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O = 0{,}89\,MgK_2(SO_4)_2\,4\,H_2O + 0{,}036\,K_2SO_4 + 0{,}024\,(100\,H_2O + 2{,}9\,K_2SO_4 + 4{,}4\,MgSO_4),$$

d. h. es findet Kaliumsulfat-, jedoch nicht Magnesiumsulfat-Ausscheidung statt.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, dafs noch eine zweite Umwandlungstemperatur für Schönit aufzuweisen sein mufs, falls er sich in Berührung mit überschüssigem Magnesiumsulfat befindet. Das mit beiden Salzen beschickte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei 72°. Aber dasselbe Dilatometer zeigte noch eine zweite Umwandlung, die schon bei 47°3 eintrat und davon herrührte, dafs Magnesiumsulfat von Heptahydrat, $MgSO_4.7\,H_2O$, in Hexahydrat, $MgSO_2.6\,H_2O$, sich verwandelt.

Hiermit sind die Hauptverhältnisse des Schönits klargelegt und lassen sich dessen Existenzbedingungen vorstellen durch ein von vier Umwandlungspunkten umgebenes Feld, dessen genaue Form durch einige Löslichkeitsbestimmungen zu ermitteln ist.

Löslichkeitsbestimmungen. Die obige Bestimmung bei 92°, wo gleichzeitig Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2.6\,H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2.4\,H_2O$, K_2SO_4 vorliegt, ist in den Figuren 36 und 37 als Punkt H in der früher beschriebenen Weise aufgetragen (S. 75), derart, dafs $MgSO_4$ durch H_1 als vertikale, K_2SO_4 durch H_2 als horizontale Projektion oberhalb und unterhalb der Temperaturachse vorgestellt sind.

Die zweite Temperatur 72°, wo Umwandlung des Schönits bei Anwesenheit von Magnesiumsulfathexahydrat vorliegt, entspricht also Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2.6\,H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2.4\,H_2O$ und $MgSO_4.6\,H_2O$. Das Resultat der Löslichkeitsbestimmung war auf 100 Lösung:

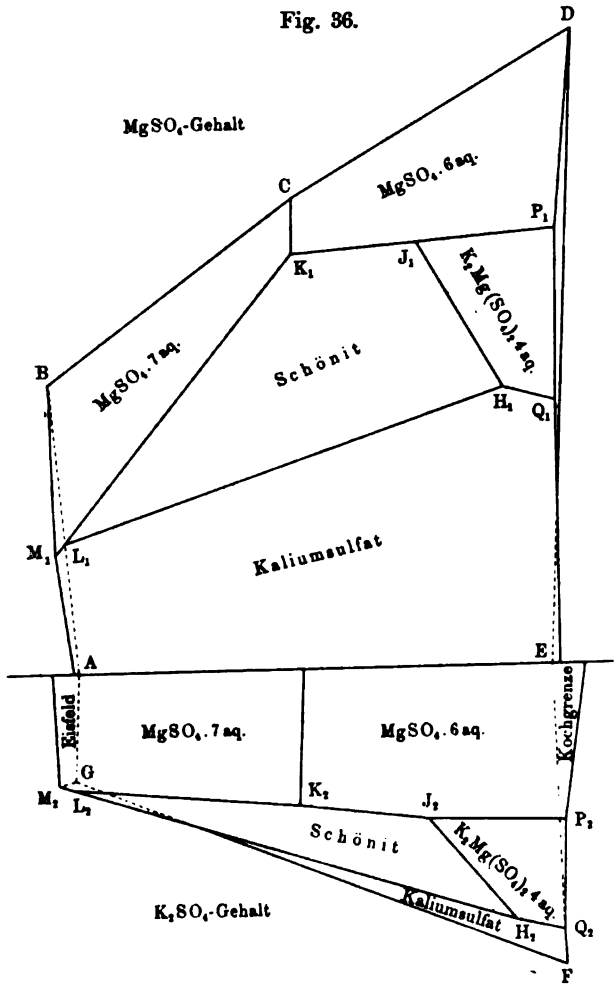
$$10{,}7\,K_2SO_4 \qquad 29\,MgSO_4.$$

Dies Resultat ist durch Punkt J_1 gegeben.

Digitized by Google

Die dritte Umwandlungstemperatur 47°3, wo Umwandlung von Magnesiumsulfatheptahydrat in Hexahydrat bei Anwesenheit von Schönit auftritt, und also gleichzeitige Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2$

Fig. 36.



. $6H_2O, SO_4Mg . 7H_2O$ und $SO_4Mg . 6H_2O$ vorliegt, ergab folgendes Resultat bei der Löslichkeitsbestimmung:

$9{,}9\,K_2SO_4$ $\quad$ $27{,}9\,MgSO_4$ $\quad$ (Punkt K_1).

Digitized by Google

Schliefslich der Zerfall des Schönits in die Einzelsulfate bei — 3°, wo also eine Lösung, gleichzeitig an $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$, K_2SO_4 und $MgSO_4 . 7H_2O$ gesättigt, möglich ist. Resultat:

$$7{,}45\,K_2SO_4 \qquad 8{,}5\,MgSO_4 \qquad \text{(Punkt } L\text{)}.$$

Das Schönitfeld ist hiermit durch Verbindung der Punkte *L*, *K*, *J*, *H* gegeben. Es bezieht sich dann:

H	auf	Sättigung	an	$(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$,	$(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O$,	K_2SO_4
HJ	„	„	„	„	„	—
J	„	„	„	„	„	$MgSO_4 . 6H_2O$
JK	„	„	„	„	—	„
K	„	„	„	„	$SO_4Mg . 7H_2O$,	„
KL	„	„	„	„	„	—
L	„	„	„	„	„	K_2SO_4
LH	„	„	„	„	—	„
HJKL	„	„	„	„	—	—

Die betreffenden Linien gehen nach Etard[1]), falls die Löslichkeit, wie hier, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird, ziemlich gerade; während die von — 3° bis 92° sich ausdehnende Kurve, auf Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat bezüglich, durch folgende von Precht und Wittgen[2]) herrührende Bestimmungen genau gegeben ist:

Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$	Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9,4	9,8	60°	15,2	16,3
20°	10,9	10,8	70°	15,6	16,8
30°	12,4	11,8	80°	16	17,1
40°	13,8	13,1	80°	16,6	18,1
50°	14,7	14,8	90°	17,2	18,2

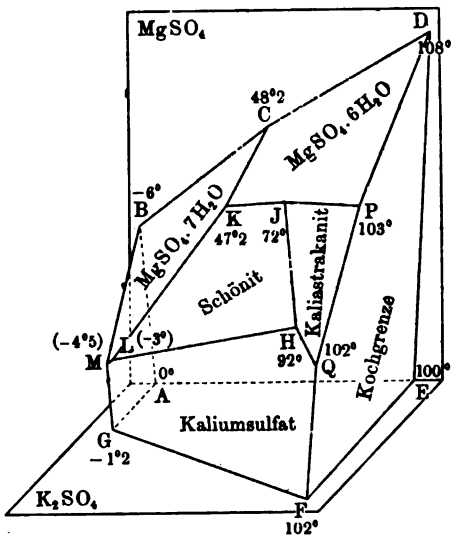
Umgebung des Schönitfeldes. Nachdem hiermit die allseitige Umgrenzung des Schönitfeldes festgestellt ist, handelt es sich um weitere Durchführung und Angabe desjenigen, woran sich das Hauptfeld anschliefst. Unterhalb *LH* (Fig. 37), welche Linie der Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat entspricht, liegt dann das auf Sättigung an Kaliumsulfat bezügliche Feld, das unter fortwährender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts in die Löslichkeitslinie für reines Kaliumsulfat abschliefst, welche auf der horizontalen Projektionsebene in *GF* fällt.

[1]) Compt. rend. **98**, 993, 1276, 1432. — [2]) Berl. Ber. **15**, 1671.

Digitized by Google

Oberhalb LKJ liegt entsprechend das Feld für Sättigung an Magnesiumsulfat, das auf der vertikalen Projektionsebene in der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat BD abschliefst. Nur ist hier noch die Umwandlung von Hepta- in Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für reines Salz bei 48° stattfindet und Punkt C entspricht. Dieser Punkt ist dann mit K zu verbinden durch eine Linie, welche die Sättigung an beiden Hydraten anweist und das Magnesiumsulfatfeld in eine für Hepta- und eine für Hexahydrat bezügliche Hälfte teilt.

Fig. 37.



Die graphische Darstellung erhält nun eine allseitige Abrundung, indem noch die Abschliefsung, links durch das Eisfeld, rechts durch die Kochgrenze, beigefügt wird.

Das Eisfeld ist durch drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur von Magnesiumsulfat — 6° (Guthrie), in der Figur durch B bezeichnet.

2. Kryohydratische Temperatur von Kaliumsulfat — 1°2, in der Figur durch G bezeichnet.

3. Kryohydratische Temperatur von der Mischung der beiden Sulfate — 4°5.

Welcher Zusammensetzung der Lösung die letztere Temperatur entspricht, ergiebt sich unter Anwendung von Meyerhoffers Regel, wonach bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz ohne wesentliche Richtungsänderung durchgeht. Der Kaliumsulfatgehalt, der bei — 4°2 an beiden Sulfaten gesättigten Lösung, ergiebt sich also beim Durchziehen

Digitized by Google

der auf K_2SO_4-Gehalt bezüglichen Linie für Sättigung an K_2SO_4 und $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ (H_2L_2 in der horizontalen Projektion). Ebeno ergiebt sich der $MgSO_4$-Gehalt beim Durchziehen von K_1L_1 in der vertikalen Projektion und der Punkt M stellt also bei der kryohydratischen Temperatur der Salzmischung die Zusammensetzung der Lösung vor. Das Eisfeld ist somit eine durch B, M, G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende, fast vertikale Ebene, deren Grenzränder und Punkte folgende Bedeutung haben:

A — Gefrierpunkt des reinen Wassers (0°);
AB — „ der Lösungen von Magnesiumsulfat;
B — Kryohydratischer Punkt der Magnesiumsulfatlösung (— 6°);
AG — Gefrierpunkt der Lösungen von Kaliumsulfat;
G — Kryohydratischer Punkt der Kaliumsulfatlösung (— 1°2);
BM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
M — Kryohydratischer Punkt von Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat (— 4°5);
GM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Kaliumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Magnesiumsulfat, bis auch darin in M Sättigung vorliegt.

Schliefslich noch die Kochgrenze:

Einerseits hat man da in der vertikalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung zu thun, bei 108° in D, anderseits in der horizontalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung, bei 102° in F.

Drittens hat man den Siedepunkt des reinen Wassers in E.

Zwischen den beiden, Magnesium- und Kaliumsulfat, hat man nun aber, durch die Bildung von Kaliastrakanit, die Kombinationen:

Digitized by Google

Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit,
Kaliumsulfat „ „

denen beiden ein Siedepunkt zukommt, resp. 103 und 102°.

Was ist nun aber die Zusammensetzung der diesbezüglichen Lösungen? Zwei Löslichkeitsbestimmungen sind dazu beigefügt um den Lauf zu bestimmen, einerseits der Kurve *KJ*, anderseits der Kurve *LH*, rechts von der Grenze zwischen Schönit und Kaliastrakanit, *HJ*. Diese Kurven beziehen sich also auf Sättigung an Kaliastrakanit und resp. Magnesium- und Kaliumsulfat.

Sättigung an Kaliastrakanit und Magnesiumsulfat, auf 100 Lösung:

$$85^0 \quad 10{,}8\,K_2SO_4 \quad 29{,}4\,MgSO_4,$$

Sättigung an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat auf 100 Lösung:

$$98^0 \quad 18\,K_2SO_4 \quad 18{,}5\,MgSO_4.$$

Hierdurch war das Einbringen der resp. Linien *JP* und *HQ* nötig, die bis resp. 103° (*P*) und 102° (*Q*) durchgezogen sind.

Von der Kochgrenze sind hiermit die wesentlichen Punkte und Ständer gegeben:

E — Siedepunkt des Wassers (100°);
ED — „ der Magnesiumsulfatlösungen;
D — Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (108°);
DP — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
P — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit gesättigten Lösung (103°);
PQ — Siedepunkt der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen;
Q — Siedepunkt der an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat gesättigten Lösung (102°);
QF — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat;
F — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösung; (102°);
FE — Siedepunkt der Kaliumsulfatlösungen.

Digitized by Google

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigter Lösungen und schliefst das Gebilde rechts ab.

Ein Paar sehr hübsche Bestätigungen des Meyerhofferschen Satzes, wonach bei Umwandlung die Löslichkeitskurve den scharfen Knick zeigt für den sich am Boden verwandelnden Bestandteil, nicht für dasjenige, das dort anwesend bleibt:

In K ändert sich Magnesiumsulfat von Hepta- in Hexahydrat, während Kaliumsulfat als Schönit ungeändert bestehen bleibt; entsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie $L_1 K_1 J_1$ den scharfen Knick, die Kaliumsulfatlinie $L_2 K_2 J_2$ dagegen kaum etwas.

Ebenso bleibt in H das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht; entsprechend zeigt sich hier der Knick nur in $L_1 H_1 Q_1$, nicht in $L_2 H_2 Q_2$.

Weniger auffallend sind die Verhältnisse in J, wo Kaliumsulfat sich von Schönit zu Astrakanit ändert; der zu erwartende gröfsere Knick liegt thatsächlich im Kaliumsulfatfeld, ist da aber klein, so dafs erst aus dem Zahlenvergleich der erwartete Thatbestand sich herausstellt:

Temperatur	K_2SO_4	Zunahme pro 1°	SO_4Mg	Zunahme pro 1°
47° 2	9,9		27,9	
72°	10,7	0,03	29	0,04
85°	10,8	0,007	29,4	0,03

2. Die Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid, Salzsäure und Wasser[1]).

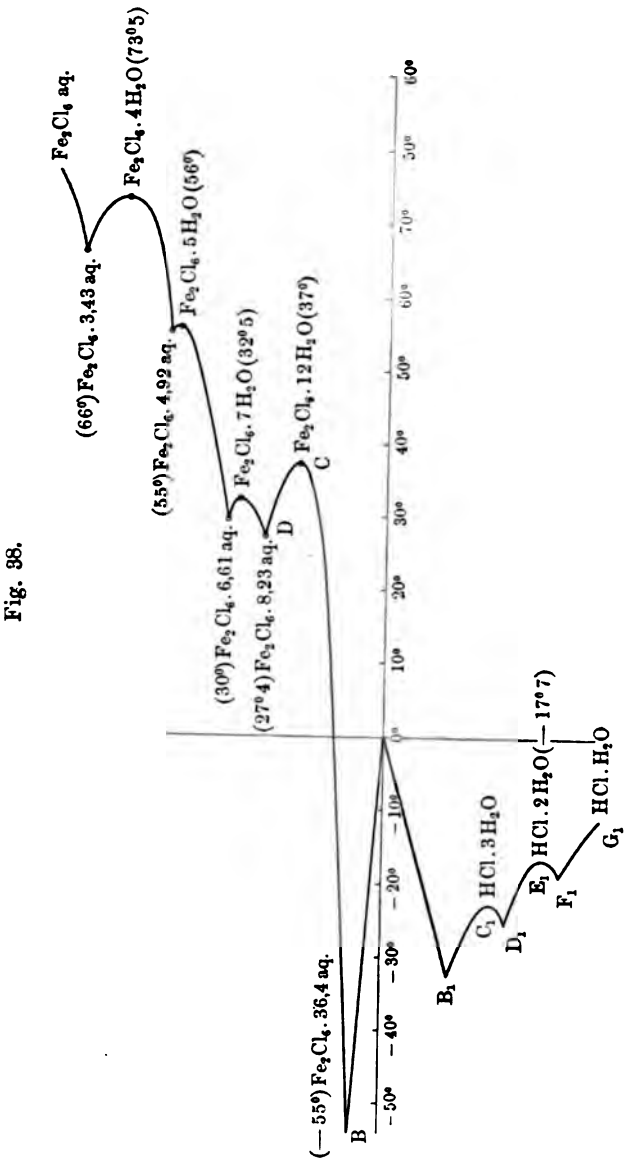
Der Unterschied zwischen den hier vorliegenden Gleichgewichtsverhältnissen und denjenigen, welche im vorigen Falle beschrieben wurden, dabei auch das eigentümliche Interesse der Sachlage hier, rührt daher, dafs hier die merkwürdigen Möglichkeiten vorliegen, welche Folge der völligen Schmelzbarkeit sind. Schon an Chlorcalcium wurde dies (S. 62) nachgewiesen. Hier

[1]) Roozeboom und Schreinemakers Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 588.

Digitized by Google

handelt es sich um ähnliches im mehr verwickelten Fall des dreifachen Komplexes. Davon ausgehend, ist es angemessen, zunächst die paarweisen Combinationen zu nehmen; oben waren dies

Fig. 38.



Digitized by Google

Wasser und Kaliumsulfat einerseits, Wasser und Magnesiumsulfat anderseits; hier sind es einerseits Wasser und Eisenchlorid, anderseits Wasser und Salzsäure.

Stellen wir die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser und Eisenchlorid in Fig. 38 (a. v. S.), obere Hälfte, graphisch vor als Löslichkeitskurve des Eisenchlorids; dieselbe besteht aus den fünf Stücken, welche resp. auf $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$ und Fe_2Cl_6 Anhydrid sich beziehen. Jedes Stück besteht aus zwei rückwärts verlaufenden Kurvenästen, deren gemeinsamer Punkt mit vertikaler Tangente dem Schmelzpunkt entspricht, resp. einer Zusammensetzung der Lösung, welche derjenigen des Hydrats gleich ist.

Die Löslichkeit der bei niederen Temperaturen bestehenden Salzsäurehydrate wollen wir in derselben Fig. 38 nach unten ausmessen. Wir können da auch vom selben Punkt 0° für reines Wasser ausgehen, und kommen dann, der Kurve entlang, welche die Gefrierpunkte der Lösungen von Salzsäure darstellt, auf die kryohydratische Temperatur [1]) des Hydrates $HCl . 3 H_2O$ in B', dann auf die Lösung dieses Hydrates $B'C'D'$, welche in C' der Zusammensetzung des festen Körpers entspricht [2]) und schliefslich in D' durch Ausscheidung von $HCl . 2 H_2O$ zum Abschluſs kommt; dann tritt die Kurve $D'E'F'$ für Sättigungen dieses Hydrates auf mit dem Schmelzpunkt in E' (—17°7) und der Ausscheidung von $HCl . H_2O$ in F'.

Betrachten wir jetzt die Möglichkeiten, die durch gleichzeitige Anwesenheit von $FeCl_6$, H_2O und HCl gegeben sind. Deren graphische Vorstellung erhält man, indem die obigen Zeichenebenen als Projektionsebenen benutzt werden; diejenige, worin oben das Eisenchlorid aufgetragen wurde, sei als vertikale, die andere, worin das Verhalten der Salzsäure zum Ausdruck kam, sei als horizontale Projektionsebene benutzt; der Raum zwischen beiden entspricht dann demjenigen, was bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe_2Cl_6, HCl und H_2O sich herausstellt.

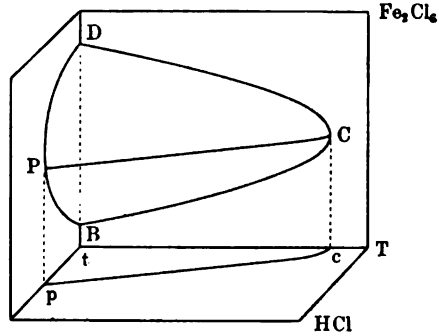
---

[1]) Nach Pickering (Berl. Ber. 26, 28) bei — 85°. — [2]) Daselbst bei — 25°.

Digitized by Google

Das erhaltene Bild sei schrittweise an der Hand der Fig. 39 entwickelt, indem man z. B. von der Kurve *BCD* für die gesättigten Lösungen des $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ ausgeht, und zwar von Punkt *C*, wobei die Lösung eben diese Zusammensetzung bekommt, und es sich also um den Schmelzpunkt dieses Hydrates handelt. Wird Salzsäure zugefügt, so tritt die dadurch veranlafste Schmelzerniedrigung ein, deren Ausdruck eine durch *C* gehende Horizontale *CP* ist, welche der Temperaturerniedrigung entsprechend, nach links verläuft. Eine entsprechende Linie wird von jedem Punkte der Kurve *BCD* als Vorstellung der auf der durch HCl-Zusatz erfolgten Schmelzerniedrigung entstehen und so bildet sich eine gewölbte, etwa schuhförmige Fläche aus, die in *BCD* auf der Vertikalebene ruht und sich von da aus nach vorn links allmählich erhebt. Graphisch kommt die betreffende Form zum besseren Ausdruck, falls man den sich auf eine bestimmte Temperatur *t* beziehenden Durchschnitt konstruiert, indem die senkrecht zur Temperaturachse gehende Ebene aufgetragen und die durch Schneidung gebildete Kurve *DPB* in Zeichnung gebracht wird.

Fig. 39.



Eine ähnliche gekrümmte Fläche entspricht nun jeder Hydratkurve und wo zwei davon zusammentreffen, in einer z. B. von *D* in Fig. 38 ausgehenden Linie, handelt es sich um die Vorstellung der gleichzeitigen Existenz zweier Hydrate $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ und $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ bei allmählich steigender Salzsäuremenge.

Entsprechende Formen erheben sich auf der Horizontalebene als Vorstellung der durch Eisenchloridzusatz erniedrigten Schmelztemperaturen der Salzsäurehydrate und zu erörtern bleibt nur noch das Auftreten der Punkte, worin die eben beregten Durchschnittslinien zweier Flächen sich treffen können. Nehmen wir

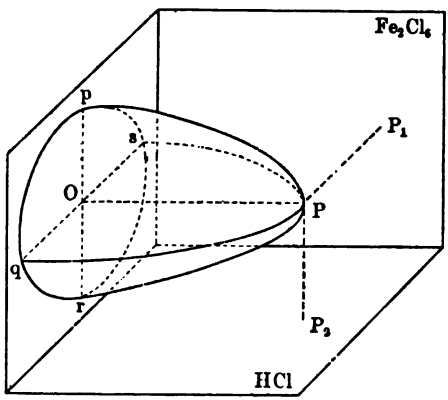
Digitized by Google

z. B. die auf OB (Fig. 38, S. 85) einerseits, auf OB' anderseits anstofsende Fläche, welche die Eisbildung vorstellt; in O also reines Wasser, OB Lösungen von Eisenchlorid bis zur Sättigung an $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ in B; OB_1 Lösungen von Salzsäure bis zur Sättigung an $HCl . 3 H_2O$. Von B und B_1 aus gehen dann Kurven, die durch Schneidung mit den auf BCD resp. $B'C'D'$ ruhenden Formen entstanden sind. Die erste Kurve bezieht sich auf die durch HCl bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, die zweite auf die durch Fe_2Cl_6 bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $HCl . 3 H_2O$. Treffen beide Kurven sich, so entsteht ein Schnittpunkt, deutend auf gleichzeitige Anwesenheit von Eis, $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, $HCl . 3 H_2O$, als Bodenkörper in einer Lösung, die bei Wärmeentnahme eben bei dieser Temperatur zu den oben genannten Körpern erstarrt; mit anderen Worten, es handelt sich um die kryohydratische Temperatur der Mischung von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ und $HCl . 3 H_2O$.

Entsprechendes läfst sich über das Auftreten irgend anderer Schnittpunkte aussagen.

Eine gesonderte Behandlung verdienen schliefslich noch die Verbindungen, welche gleichzeitig Fe_2Cl_6, HCl und H_2O enthalten und ebenfalls, wie es mit den Hydraten der Fall war, einen Schmelzpunkt aufweisen, d. h. bei bestimmter Temperatur von völlig fest zu einer klaren Schmelze werden. Es sind dies die Verbindungen $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 4 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 8 H_2O$ und $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 12 H_2O$; erstere schmilzt bei 45°7, die zweite bei —3°, die dritte bei —6°. Verfolgen wir insbesondere das Verhalten dieser ersten Verbindung

Fig. 40.



Digitized by Google

und tragen also den Schmelzpunkt durch Projektion in einem Punkte P (Fig. 40) auf. Die Fläche, welche das Gesamtverhalten vorstellt, wird dann am leichtesten erhalten, indem zwei Durchschnitte ermittelt werden, mit Ebenen, welche parallel zur Temperaturachse, resp. vertikal und horizontal verlaufen. Erstere stellt dann die Schmelzerniedrigung vor, welche Zusatz oder Entnahme von Fe_2Cl_6 zur Folge hat; letztere ist diejenige, welche durch Zusatz oder Entnahme von $2\,HCl$ erfolgt. Beide Durchschnitte pPr und sPq stoſsen bei P in einem scharfen Winkel zusammen, falls die Schmelzung ohne Zerfall vor sich geht und also die entstandene Flüssigkeit als aus $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 4\,H_2O$ Molekülen bestehend gedacht werden kann. P bildet dann die Spitze eines Kegels, wovon pPr und sPq ein paar einander senkrechte Schnitte bilden. Wird dagegen die Schmelzung vom teilweisen Zerfall begleitet, wie es wohl hier stattfindet, so bilden die betreffenden Linien sP und Pq Teile einer Kurve, die in P eine vertikale Tangente hat und das Ganze gleicht etwa einem Stück eines Rotationsellipsoides oder einer Kugel. In beiden Fällen wird das Verhalten bei konstanter Temperatur vorgestellt durch die Linie, welche bei Schneidung mit irgend einer zur Temperaturachse vertikalen Ebene erhalten wird. Dieselbe ist eine geschlossene Kurve und stellt die Löslichkeit vor bei gegebener Temperatur der Verbindung $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 4\,H_2O$; die betreffenden Lösungen haben eine Zusammensetzung, die sich von $F_2Cl_6 . 2\,HCl . 4\,H_2O$, welche durch O vorgestellt wird, entfernt und zwar in p durch Mehrgehalt an F_2Cl_6, in pq durch Mehrgehalt an Fe_2Cl_6 und HCl beide, in q durch Mehrgehalt an HCl allein, in qr durch Mehrgehalt an HCl, aber Mindergehalt an Fe_2Cl_6, in r durch letzteren allein u. s. w.

Das Zusammentreffen dieses Flächengebildes mit denjenigen, welche sich auf die früher beregten Hydrate beziehen, entspricht dann dem Auftreten derselben neben der schon vorhandenen Verbindung $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 4\,H_2O$.

Digitized by Google

G. Gleichgewichtserscheinungen bei vier Körpern.

Diese letzte Kategorie der Gleichgewichtserscheinungen, welche jetzt vorzuführen ist, wurde bis dahin nur ganz vereinzelt systematisch in Untersuchung genommen. Dieselbe beansprucht indessen ein besonderes Interesse, indem sie die Möglichkeit komplizierterer chemischer Vorgänge eröffnet, die dann mit in den Rahmen von derartigen mehr umfassenden Untersuchungen fallen. Indem bei Anwesenheit von einem Körper nur von Umwandlung, bei derjenigen von zwei nur von Spaltung und Bildung, bei derjenigen von drei nur von Verdrängung die Rede sein konnte, liegt jetzt, da die Anwesenheit vierer Körper gegeben ist, die Möglichkeit des doppelten Umtausches nach dem Schema:

$$AB + CD = AC + BD$$

vor und damit wohl diejenige des meist verwickelten der jetzt bekannten Reaktionsvorgänge.

Indessen ist die diesbezügliche Untersuchung erst im Anfangsstadium und läfst sich nur mitteilen, wie die Verhältnisse bei konstanter Temperatur klargelegt sind.

Es handelt sich dann um die Arbeit von Löwenherz[1]), welche die Kenntnis des wechselseitigen Verhaltens vierer Salze, $KCl, MgCl_2, MgSO_4, K_2SO_4$ und Wasser erzielte. Die vier Körper, die hier thatsächlich eine Rolle spielen, können als ein aus vier Komponenten aufgebautes Ganzes betrachtet werden, da z. B. K_2SO_4 nach der Bezeichnung

$$K_2SO_4 = MgSO_4 + 2KCl - MgCl_2$$

entstanden gedacht werden kann aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium durch Entnahme eines Magnesiumchloridmoleküls.

Die Verhältnisse bei 25° stellen sich dann folgenderweise dar:

1. Löslichkeit der einzelnen Salze:

A.	KCl	1000 Mol.	H_2O,	44 Mol.	K_2Cl_2,
B.	$MgCl_2$	1000 „	„	108 „	$MgCl_2$,
C.	$MgSO_4$	1000 „	„	58 „	$MgSO_4$,
D.	K_2SO_4	1000 „	„	12 „	K_2SO_4.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 459.

Digitized by Google

2. Paarweise Kombination der Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion.

KCl und K_2SO_4. Zwei Linien stellen diese Löslichkeitsverhältnisse dar, resp. für Sättigung an KCl bei zunehmendem K_2SO_4-Gehalt und für Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem KCl-Gehalt. Sie treffen zusammen bei gleichzeitiger Sättigung an beiden Salzen, wobei die Lösung folgender Zusammensetzung entspricht:

E. KCl, K_2SO_4, 1000 Mol. H_2O, 42 Mol. K_2Cl_2, 1,5 Mol. K_2SO_4.

K_2SO_4 und $MgSO_4$. Durch das Auftreten des Doppelsulfats $MgSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ (Schönit) treten hier folgende Stadien auf:

Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem $MgSO_4$-Gehalt bis zur Sättigung an Schönit bei der Zusammensetzung:

F. K_2SO_4, $MgK_2(SO_4)_2.6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 16 Mol. K_2SO_4, 22 Mol. $MgSO_4$.

Sättigung an Schönit bei zunehmendem $MgSO_4$-Gehalt bis zur Sättigung an $MgSO_4.7H_2O$ bei der Zusammensetzung:

G. $MgK_2(SO_4)_2.6H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 14 Mol. K_2SO_4, 38 Mol. $MgSO_4$.

Schliefslich Sättigung an $MgSO_4.7H_2O$ bei abnehmendem K_2SO_4-Gehalt, abschliefsend in der an $MgSO_4$ allein gesättigten Lösung.

$MgSO_4$ und $MgCl_2$. Durch das Auftreten des Magnesiumsulfathexahydrats entstehen hier entsprechend:

H. $MgSO_4.7H_2O$, $MgSO_4.6H_2O$,
1000 Mol H_2O, 15 Mol. $MgSO_4$, 73 Mol. $MgCl_2$.

I. $MgSO_4.6H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 14 Mol. $MgSO_4$, 104 Mol. $MgCl_2$.

$MgCl_2$ und KCl. Durch das Auftreten des Carnallits entstehen ebenso hier:

J. $MgCl_2.6H_2O$, $MgCl_2KCl.6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 105 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2.

K. $MgCl_2.KCl.6H_2O.KCl$,
1000 Mol. H_2O, 99 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2.

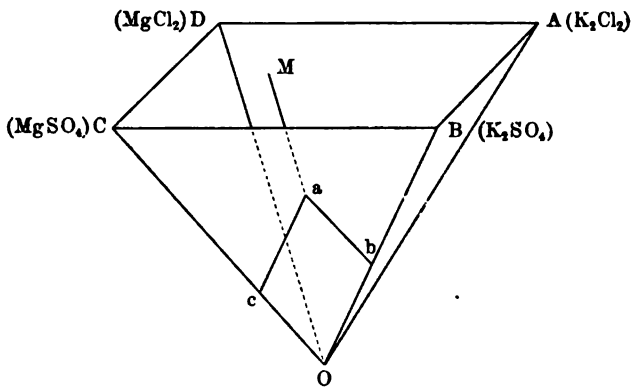
Digitized by Google

3. Dreifache Kombinationen.

Während obiges sich demjenigen anschloſs, was früher in Behandlung kam und davon nur Anwendung war in einigen speciellen Fällen, bietet die jetzt vorliegende Aufgabe das wesentlich Neue dieser Abteilung. Sowohl die grundlegende Betrachtung als die graphische Darstellungsweise verdienen deshalb eine eingehende Erörterung.

Der Hauptnachdruck in Bezug auf die Grundlage fällt jetzt auf die Zahl der Bodenkörper, welche notwendig sind, um der Lösung eine bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung zu geben. Bemerken wir dazu, daſs die in Rede stehen-

Fig. 41.



den Lösungen alle durch irgend drei der Salze KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 erhalten werden können. Fangen wir jetzt z. B. mit KCl an, dann hat die Lösung bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung bei Anwesenheit eines Bodenkörpers, des KCl selbst; fügen wir dann K_2SO_4 zu, so tritt wiederum bestimmte Zusammensetzung auf bei Anwesenheit des zweiten Bodenkörpers, hier K_2SO_4; fügen wir schliefslich ein drittes Salz, irgend $MgSO_4$ hinzu, so wechselt wiederum die Concentration, bis sie durch Ausscheidung eines neuen Salzes, hier $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$, festgelegt wird, also jezt drei Bodenkörper.

Zum selben Schluſs führt auch Gibbs Phasenregel, der bekanntlich aussagt, daſs die Zusammensetzung der sog. Phasen,

Digitized by Google

d. h. der mechanisch trennbaren Teile, also auch die Zusammensetzung der Lösung eine ganz bestimmte ist, falls die Phasenzahl die Zahl der sog. Stoffe um eins übertrifft. Stoffe sind dann die Bestandteile, welche notwendig und genügend sind, um das betreffende System aufzubauen, hier also drei Salze und Wasser, insgesamt vier. Bei Vorhandensein von fünf Phasen hat also die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung; von diesen fünf Phasen ist der über der Lösung befindliche Dampf eine, die Lösung die zweite, also legen drei Bodenkörper die Zusammensetzung der Lösung fest.

Betrachten wir nun in unserem Falle die Möglichkeiten dreier Salzkombinationen, wobei es sich um KCl, K_2SO_4, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, dann aber auch um $MgSO_4 . 6H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgCl_2KCl . 6H_2O$ als Bodenkörper handelt, so wären das im Ganzen nicht weniger als 35 Fälle. Da jedoch z. B. K_2SO_4 und $MgSO_4$ nicht nebeneinander bestehen können, sondern Schönit bilden, da weiter $MgCl_2 . 6H_2O$ mit KCl Carnallit und mit $MgSO_4 . 7H_2O$ Hexahydrat bildet u. s. w., drückt sich die Zahl der Möglichkeiten herab, und thatsächlich zeigten sich nur die folgenden fünf Kombinationen möglich, wobei die Lösungen der darunter angegebenen Zusammensetzung entsprechen:

L. KCl, K_2SO_4, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$,
$1000 H_2O$, $46 Cl_2$, $11 SO_4$, $25 K_2$, $32 Mg$.

M. KCl, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$,
$1000 H_2O$, $64 Cl_2$, $16 SO_4$, $9 K_2$, $71 Mg$.

N. KCl, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$,
$1000 H_2O$, $70 Cl_2$, $15 SO_4$, $8 K_2$, $77 Mg$.

O. KCl, $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgKCl_3 . 6H_2O$,
$1000 H_2O$, $100 Cl_2$, $12 SO_4$, $2 K_2$, $110 Mg$.

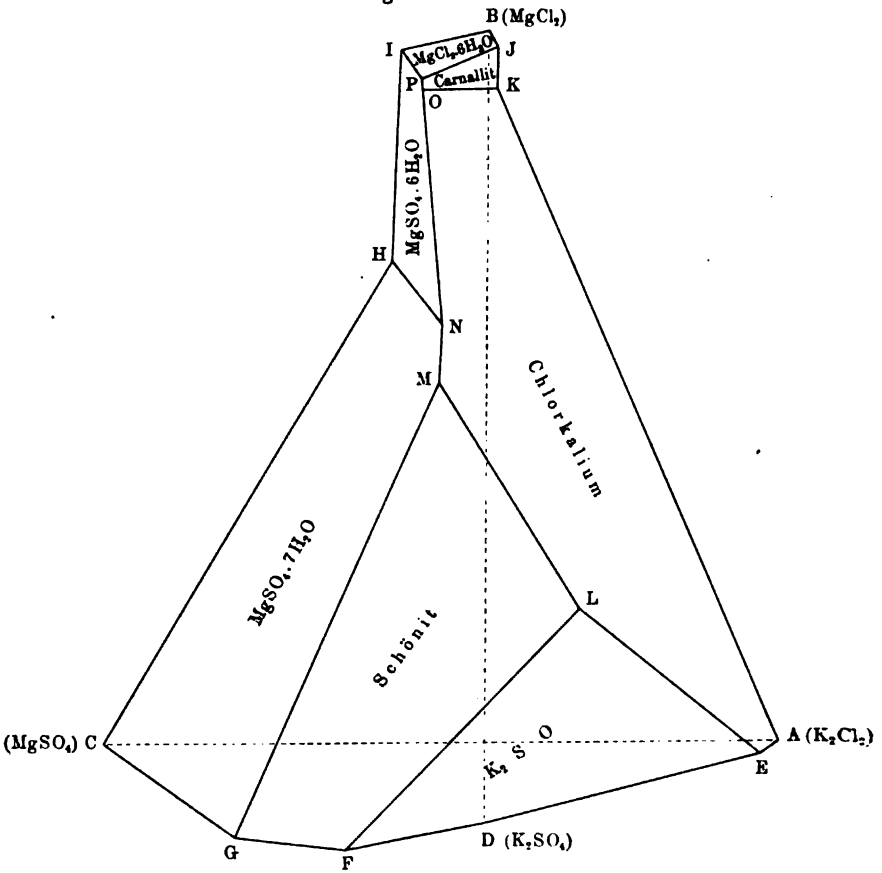
P. $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgKCl_3 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$,
$1000 H_2O$, $101 Cl_2$, $12 SO_4$, $2 K_2$, $111 Mg$.

Es handelt sich jetzt darum, sämtliche Versuchsergebnisse graphisch vorzustellen. Geeignet erscheint dazu die Wahl von vier Achsen, die sich schneiden, wie die Kanten eines regelmäfsigen Oktaeders in den Eckpunkten. Die Fig. 41 stellt die-

Digitized by Google

selben vor. Auf diese vier Achsen ist der Gehalt an resp. K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ und KCl derart aufzutragen, dafs die Einheit sich auf entsprechende Mengen, also beim Chlorkalium auf K_2Cl_2 bezieht. Lassen sich doch ohne jede Voraussetzung über die Konstitution der Lösung obige Versuchsresultate durch bestimmten

Fig. 42.



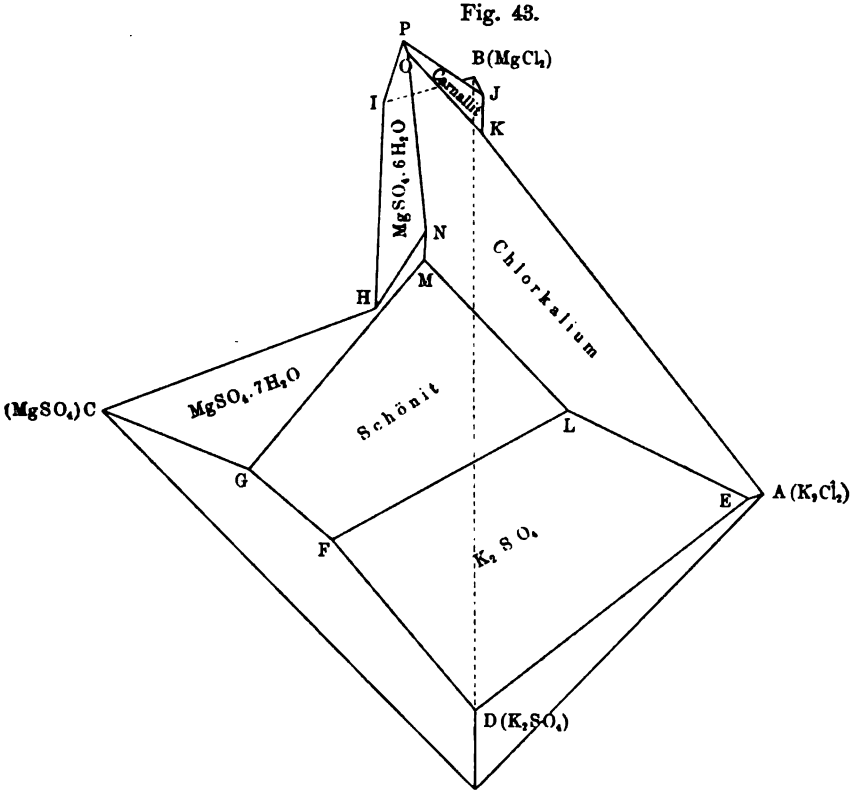
Gehalt an drei der genannten Salze vorstellen, z. B. die oben als *M* erwähnte an Chlorkalium, Schönit und Magnesiumsulfat gesättigte Lösung:

$$1000\,H_2O,\ 64\,Cl_2,\ 16\,SO_4,\ 9\,K_2,\ 71\,Mg = 1000\,H_2O,\ 7\,MgSO_4,\ 9\,K_2SO_4,\ 64\,MgCl_2.$$

Digitized by Google

Die respektiven Mengen von $MgSO_4$, K_2SO_4 und $MgCl_2$ werden dann resp. auf OC, OB und OD aufgetragen; erstere beide als Oc und Ob ergeben den Punkt a und von dort aus wird parallel OD als aM die $MgCl_2$-Menge aufgetragen, wodurch M die Vorstellung der betreffenden Zusammensetzung wird.

Fig. 43.



Selbstverständlich genügt diese Darstellungsweise der Anforderung, dafs, falls die Zusammensetzung in anderer Weise ausgedrückt wird, z. B. statt $1000\,H_2O$, $7\,MgSO_4$, $9\,K_2SO_4$, $64\,MgCl_2$, das entsprechende $1000\,H_2O$, $9\,K_2Cl_2$, $16\,MgSO_4$, $55\,MgCl_2$, Punkt M in vollkommen derselben Lage gefunden wird.

Tragen wir in dieser Weise sämtliche Versuchsergebnisse ein, so bekommen wir jedes Resultat durch einen Punkt vorgestellt. Die Gesamtheit dieser Punkte ist durch eine hori-

Digitized by Google

zontale und vertikale Projektion in den Fig. 42 und 43 gegeben, und zwar sind die betreffenden Löslichkeiten folgendermafsen vorgestellt:

1. Die einfachen Salze in den vier Achsen, also in den Octaederkanten, resp. Punkt *A* bis *D*.

2. Die beim Zusammenbringen gleichjoniger Salze erhaltenen Daten kommen in den durch zwei entsprechende Achsen gehenden Ebenen, also in den Oktaederflächen, resp. Punkt *E* bis *K*.

3. Die an drei Salzen gesättigten Lösungen kommen schliefslich irgend im Oktaederkörper, resp. *L* bis *P*.

Die bildliche Darstellung ergänzt sich jetzt durch eine Reihe von verbindenden Linien, welche die Löslichkeit an je zwei Salzen darstellen, bei wachsendem Gehalt an einem dritten. So stellt z. B. Punkt *E* die Sättigung an KCl und K_2SO_4 vor, während *L* derselben entspricht unter Mitvorhandensein von Schönit als Bodenkörper. Somit sind *E* und *L* durch eine Linie zu verbinden, welche die Sättigung an KCl und K_2SO_4 unter wachsendem Magnesiumgehalt vorstellt, bis derselbe in *L* zur Ausscheidung von Schönit führt.

Das so zu entwickelnde Liniensystem teilt nun das Ganze in Felder, die Sättigung an einem bestimmten Salze entsprechen:

Sättigung an K_2SO_4: *DELF*.
„ „ Schönit: *GFLM*.
„ „ $MgSO_4.7H_2O$: *GCHNM*.
„ „ $MgSO_4.6H_2O$: *HNOPI*.
„ „ $MgCl_2.6H_2O$: *BIPJ*.
„ „ $MgKCl_3.6H_2O$: *JPOK*.
„ „ KCl: *AELMNOK*.

Die verbindenden Linien entsprechen dann Sättigung an den beiden Salzen, worauf die in diesen Linien zusammenstofsenden Felder sich beziehen, während die Punkte ebenfalls Sättigung an den zu den drei betreffenden Feldern gehörigen Salzen entsprechen.

Der Raum zwischen Oktaederflächen und dem beschriebenen Gebilde entspricht dann den ungesättigten Lösungen; derjenige aufserhalb dieses Gebildes den übersättigten Lösungen.

Digitized by Google

§. 2. Das chemische Gleichgewicht vom molekular-mechanischen Standpunkte.

In der vorhergehenden Abteilung, welche S. 5 durch die Umschreibung „das chemische Gleichgewicht in seiner äufseren Erscheinung" charakterisiert wurde, handelte es sich vom chemischen Standpunkte um die Bestimmung von Mengenverhältnissen, und vom physikalischen Standpunkte um diejenige von Temperatur und Druck, etwa auch vom Volumen.

Jetzt gilt es weiter zu gehen, speciell in chemischer Hinsicht, und sich die Frage vorzulegen, ob durch dieses Weitergehen die Einsicht in die Gesetze, welche das Gleichgewicht beherrschen, gefördert wird.

Handelt es sich um einfache Körper, so kommt das Weitergehen hinaus auf die Bestimmung von Molekulargröfse, Konstitution, Konfiguration, was also in den zweiten Teil „die chemische Statik" hineingehört. Hier richtet sich das Hauptinteresse auf die eingehende Kenntnis der homogenen Mischungen, Gasmischungen und Lösungen, welche mitunter allein bei Gleichgewichtserscheinungen eine Rolle spielen können.

Vom rein thermodynamischen Standpunkte könnte man geneigt sein, sich mit der empirischen Zusammensetzung einer derartigen homogenen Mischung zu begnügen, da bei gegebenen Umständen, z. B. von Temperatur und Druck, im Gleichgewichtszustande nur eine einzige bestimmte Stoffanordnung herrscht, welche durch die quantitative Zusammensetzung bedingt ist. Wie jedoch aus dem Nachfolgenden hervorgehen wird, lassen sich, fufsend auf molekularen und atomistischen Vorstellungen, Gesetzmäfsigkeiten entwickeln, die durch die Erfahrung bestätigt werden und dennoch auf rein thermodynamischem Wege bis dahin nicht zu erhalten sind. Anderseits hat man öfters mit Zuständen von scheinbarem Gleichgewicht zu thun, die thatsächlich sich so lange aufrecht erhalten, dafs sie bei der Frage nach dem schliefslich eintretenden Endzustande in erster Linie zu berücksichtigen sind. Eben dadurch können auch homogene Mischungen von gleicher

Digitized by Google

Zusammensetzung eine anscheinend konstante und dennoch verschiedene Zusammensetzung haben. Man denke z. B. an zwei gleich starke Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure. Dieselben halten sich thatsächlich längere Zeit aufrecht, als handelte es sich um eine Gleichgewichtslage; Gleichgewichtsbestimmungen, Feststellung z. B. der Avidität, lassen sich damit ausführen, wiewohl schliefslich die eigentliche Gleichgewichtslage wohl bei der inaktiven Mischung zu finden ist, worin dann auch, durch Beschleunigung vermittelst Hitze, die Weinsäure sich verwandelt.

Da das Hauptinteresse also durch die in homogenen Mischungen auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse in Anspruch genommen wird, ist auch das sogenannte homogene Gleichgewicht in erster Linie zu berücksichtigen. Das dort Gewonnene wird dann aber auf die heterogenen Gleichgewichte anzuwenden sein, während drittens die allgemeinen Schlufsfolgerungen und der Anschlufs an früher erörterte Gesetzmäfsigkeiten zu behandeln sind. Die Einteilung ist dem entsprechend folgende:

A. Das homogene Gleichgewicht.

B. Das heterogene Gleichgewicht.

C. Allgemeine Schlufsfolgerungen. Anschlufs an die früheren Gesetzmäfsigkeiten und Erweiterung derselben.

A. Das homogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Gleichgewicht in Gasen, theoretisch erörtert. Die Gesetzmäfsigkeiten, welche für die Gleichgewichtserscheinungen bei Gasgemischen zu erwarten sind, lassen sich theoretisch nur für den Idealfall äufserster Verdünnung entwickeln.

Die so erhaltene Beziehung wurde im wesentlichen schon durch Guldberg und Waage[1]) formuliert. Bei der betreffenden Darlegung wurde die sogenannte aktive Masse, d. h. die Menge eines Körpers in der Volumeneinheit, als mafsgebend für den Einflufs auf den Gleichgewichtszustand betrachtet, und, galt es z. B. das Esterifikationsgleichgewicht:

[1]) Études sur les affinités chimiques. Christiania 1867.

Digitized by Google

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{Wasser},$$

so wurde die Wirkung der ersten beiden Körper durch

$$k_1 \, M_a \, M_s$$

vorgestellt, worin M_a und M_s die resp. aktiven Massen von Alkohol und Säure, k_1 eine Affinitätskonstante bedeuten. Die von Ester und Wasser ausgehende Gegenwirkung war entsprechend:

$$k_2 \, M_e \, M_w$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$k_1 M_a M_s = k_2 M_e M_w.$$

Wir finden in der neueren Entwickelung der betreffenden Gesetze diese aktive Masse als Konzentration zurück; nur ist die Herleitung der obigen Grundgleichung eine andere und erlaubt dabei nur deren Anwendung für den Fall äufserster Verdünnung.

Diese Herleitung läfst sich auf zwei verschiedenen Wegen geben, und zwar auf kinetischem und thermodynamischem.

Bei der Ableitung aus kinetischen Gründen[1]) wird das Gleichgewicht als Folge von zwei mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehenden entgegengesetzten Reaktionen aufgefafst. Die betreffende Geschwindigkeit, resp. der auf die Volumeneinheit ($Mr\frac{s}{}$) bezogene Umwandlungsbetrag ist der in dieser Volumeneinheit vorhandenen Menge (z. B. in Kilogrammmolekülen ausgedrückt), d. h. der Konzentration des sich umwandelnden Körpers proportional, falls dessen Moleküle sich an und für sich umwandeln (unimolekulare Umwandlung). Sind jedoch gegenseitige Wirkungen zur Vollziehung der Reaktion notwendig, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unter gegebenen Umständen (von Temperatur u. s. w.) der Zahl von Zusammenstöfsen der zur Umwandlung notwendigen Moleküle proportional. Diese Zahl ist bei genügender Verdünnung den beiden betreffenden Konzentrationen proportional, und so ist im obigen Falle die Esterbildungsgeschwindigkeit $\frac{d.C_e}{d.t}$ durch die folgende Gleichung bedingt:

$$\frac{d.C_e}{d.t} = k_1 \, C_a \, C_s,$$

[1]) van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.

Digitized by Google

worin k_1 jetzt eine Geschwindigkeitskonstante ist, welche andeutet, wie viel Ester sich in der Volumeneinheit bei Konzentrationen eins in der Zeiteinheit bildet. Ebenso haben wir für die Geschwindigkeit der Esterumwandlung:

$$-\frac{d.C_e}{d.t} = k_2 C_e C_w$$

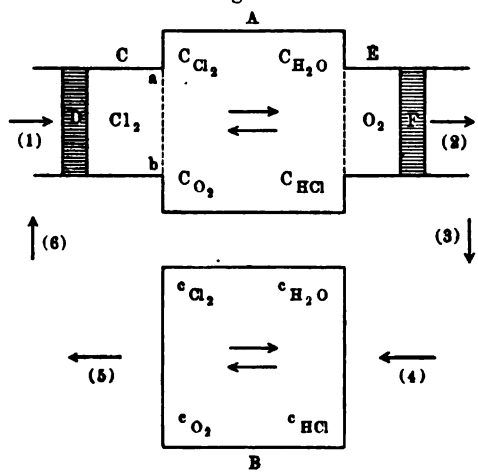
und somit als Gleichgewichtsbedingung:

$$k_1 C_a C_s = k_2 C_e C_w.$$

Auf thermodynamischer Grundlage schliefslich entwickelt sich ein entsprechender Ausdruck, den wir z. B. durch folgenden Kreisprozefs erhalten können.

Wir denken uns das Gleichgewicht, welches sich bei hoher Temperatur zwischen Chlor und Wasserdampf einerseits, Salz-

Fig. 44.



säure und Sauerstoff anderseits einstellt, falls z. B. die erstgenannte Mischung genügend lange im abgeschlossenen Raume erhitzt wird [1]). Das entsprechende Gleichgewichtssymbol ist:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,ClH + O_2.$$

In zwei Räumlichkeiten A und B, Fig. 44, sind bei gleicher Temperatur die obigen Gasmischungen vorhanden, in beiden hat

[1]) Hautefeuille, Compt. rend. 109, 641; Le Chatelier, l. c. 664.

Digitized by Google

sich das Gleichgewicht eingestellt, aber die Mengen- oder Volumenverhältnisse sind verschieden, und so sind es auch die Konzentrationen; wir bezeichnen dieselben durch:

$$C_{Cl_2},\quad C_{H_2O},\quad C_{O_2},\quad C_{HCl} \text{ in } A$$
$$c_{Cl_2},\quad c_{H_2O},\quad c_{O_2},\quad c_{HCl} \text{ in } B.$$

Der reversibele Kreisprozefs, der jetzt durchzuführen ist, besteht in der Verwandlung und Rückverwandlung der im Gleichgewichtssymbol funktionierenden Mengen, also $2\,Cl_2$ und $2\,H_2O$ in Kilogrammmolekülen. Derselbe liefse sich verwirklichen durch den Cylinder C und den Kolben D, der, vermittelst einer nur für Chlor durchlässigen Wand ab, das Gas in A einführt; ebenso tritt Wasserdampf ein, während gleichzeitig und in entsprechender Weise etwa durch den Cylinder und den Kolben E und F Sauerstoff resp. Salzsäure austreten. Haben dabei die betreffenden Gase die in A vorhandenen Konzentrationen, so ändert sich in A nichts, während die Umwandlung von Chlor und Wasser in Sauerstoff und Salzsäure sich vollzieht. Danach läfst man die erhaltenen Gase, Sauerstoff und Salzsäure, sich ausdehnen oder zusammenziehen, reversibel und bei konstanter Temperatur bis sie die in B herrschenden Konzentrationen erreicht haben; die Rückverwandlung in Chlor und Wasser wird wie oben durchgeführt und den erhaltenen Produkten deren in A obwaltenden Konzentrationen mitgeteilt.

Im so durchgeführten reversiblen Kreisprozefs darf, weil keine Temperaturänderung stattfand, keine Wärme in Arbeit oder umgekehrt verwandelt sein; die Summe der partiellen Arbeitsleistungen ist also 0. Wir stellen das in folgender Weise dar:

$$(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) = 0,$$

worin (1) die Arbeit, angewandt um Chlor und Wasserdampf einzuführen; diese Arbeit bekommt man aber bei der Zurückgewinnung dieser Gase wieder, entsprechend der Konstanz von PV bei derselben Temperatur und Menge, also:

$$(1) + (5) = 0,$$

ebenso ist

$$(2) + (4) = 0$$

und so bleibt übrig:

Digitized by Google

$$(3) + (6) = 0,$$

also die Summe der Arbeitsleistungen bei der Konzentrationsänderung ist 0. Diese Arbeit entspricht für ein Gas in Kalorieen:

$$A \int_V^v P d.V,$$

worin für das Kilogrammmolekül:

$$APV = 2T,$$

also:

$$2T \int_V^v \frac{d.V}{V} = 2Tl \cdot \frac{v}{V}$$

und da das Volumen der Konzentration umgekehrt proportional ist:

$$2Tl \cdot \frac{v}{V} = 2Tl \cdot \frac{C}{c}.$$

Also ist:

$$(6) = 2Tl \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4.2Tl \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}}$$

und

$$(3) = 2.2Tl \cdot \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2.2Tl \cdot \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}},$$

somit, nach Teilung durch $2T$:

$$l \cdot \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4l \cdot \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}} + 2l \cdot \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2l \cdot \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}} = 0$$

und bringt man die im selben Raume vorhandenen Konzentrationen, C einerseits, c anderseits, zusammen:

$$l.C_{O_2} + 4l.C_{HCl} - 2l.C_{Cl_2} - 2l.C_{H_2O}$$
$$= l.c_{O_2} + 4l.c_{HCl} - 2l.c_{Cl_2} - 2l.c_{H_2O},$$

woraus erhellt, dafs diejenige Funktion der Konzentrationen konstant ist, welche den Logarithmus einer jeden Konzentration multipliziert mit der Zahl der sich am Gleichgewicht beteiligenden Moleküle enthält und worin die auf das erste System (Cl_2 und H_2O) bezüglichen Werte mit negativem Zeichen auftreten. Ganz allgemein läfst sich dies durch

$$\Sigma nl.C = \text{Konst.}$$

vorstellen, worin n die betreffenden Molekülzahlen, C die Konzentrationen, unter Berücksichtigung, dafs die auf das erste System

Digitized by Google

bezüglichen Glieder negativ auftreten, entsprechend der folgenden Form für die Umwandlung:

$$O_2 + 4\,HCl - 2\,Cl_2 - 2\,H_2O = 0.$$

Für das obige Beispiel des Esterifikationsgleichgewichtes entsteht, da alle Molekülzahlen gleich eins sind:

$$l.C_e + l.C_w - l.C_a - l.C_s = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_e\,C_w}{C_a\,C_s} = \text{Konst.},$$

was der früher aufgestellten Bedingung entspricht.

b. Gleichgewicht in Gasen. Anwendung. Bei der Anwendung kommt es nun auf die Methoden an, durch welche in einer im Zustande chemischen Gleichgewichts befindlichen Gasmischung, allgemeiner, einer homogenen Mischung, die verschiedenen vorhandenen Körper deren Mengen nach, bestimmt werden können. Dabei stehen zwei Wege offen.

Einerseits, und das ist der direkte Weg, richtet man sich zur quantitativen Ermittelung eines oder mehrerer Bestandteile nach irgend einem physikalischen oder chemischen Trennungsverfahren. Dieser Weg empfiehlt sich, als direkt, in erster Linie; nur liegt die Gefahr vor, dafs eine derartige Trennung den eben zu untersuchenden Gleichgewichtszustand ändert und also nicht die gesuchte Sachlage zeigt. Ist diese Möglichkeit nicht auszuschliefsen, so führt der zweite Weg zum Ziele, wobei das Versuchsobjekt völlig ungeändert in Untersuchung kommt, dabei dann aber auch nur in indirekter Weise seine Zusammensetzung zeigt.

α) Die direkte Analyse. Gleichgewicht im Jodwasserstoffgas. Die direkte Analyse läfst sich durchführen dort, wo es sich um Gleichgewichte handelt, die den Abschlufs sehr langsam vor sich gehender Reaktionen bilden. Die Verschiebung, welche das analytische Eingreifen herbeiführt, kann dann offenbar eine geringe sein. Mit Vorteil läfst sich dabei die bekannte Eigenschaft der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen, dafs dieselbe durch Temperaturabnahme stark herabgedrückt wird, auf etwa die Hälfte bis ein Drittel für je 10°. Durch schnelle

Digitized by Google

Abkühlung der im Gleichgewicht befindlichen Mischung treten also Verhältnisse ein, wobei die Analyse zuverlässige Resultate giebt und ist nur die Möglichkeit einer Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Temperatur zu berücksichtigen.

Die betreffende Untersuchung ist beim Jodwasserstoff[1]) derart durchgeführt, dafs einerseits mit dem Gase gefüllte Kugeln anderseits gewogene Jod- mit gemessenen Wasserstoffmengen in gleicher Weise erhitzt wurden. Der Endzustand zeigte sich bei gleichen Mengen- und Volumenverhältnissen als derselbe.

Führen wir jetzt die quantitative Prüfung der zu erwartenden Gleichgewichtsbedingung durch, so ist letztere zunächst im Anschlufs an das Symbol zu entwickeln:

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

Die Grundgleichung:

$$\Sigma n l.\, C = \text{Konst.},$$

worin die auf das erste System sich beziehenden Glieder negativ zu nehmen sind, wird für den vorliegenden Fall:

$$l.\,C_{J_2} + l.\,C_{H_2} - 2\,l.\,C_{JH} = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_{J_2}\,C_{H_2}}{C^2_{JH}} = K,$$

worin K gewöhnlich als Gleichgewichtskonstante bezeichnet wird.

Eine einfache Schlufsfolgerung sei zunächst erörtert: der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom Volumen, also auch vom Druck. Sind doch p, q und s die totalen im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Jod, Wasserstoff und deren Verbindung, ist V das Volumen, so erhält man:

$$C_{J_2} = \frac{p}{V}, \qquad C_{H_2} = \frac{q}{V}, \qquad C_{JH} = \frac{s}{V},$$

also

$$\frac{p\,q}{s^2} = K,$$

wonach somit die Verhältnisse unabhängig vom Volumen festgestellt sind.

---

[1]) Lemoine, Ann. d. chim. et d. Phys. [5] 12, 145; Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Ch. 22, 1.

Digitized by Google

Statt mit der Konzentration zu rechnen, kann man also mit den betreffenden Mengen, am besten in molekularer Einheit ausgedrückt, rechnen, und wie grofs man diese molekulare Einheit wählt, hat auf den Werth der Konstante K keinen Einfluſs.

Sei also die anfangs vorhandene Wasserstoffmenge in Molekülen $= 1$, die Jodmenge in Molekülen $= a$. Aus denselben werden 2γ Jodwasserstoffmoleküle gebildet, und bleiben also resp. $1 - \gamma$ und $a - \gamma$ Wasserstoff und Jod zurück. Gleichgewichtsbedingung ist dann:

$$\frac{(1-\gamma)(a-\gamma)}{4\gamma^2} = K,$$

woraus

$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{(1+a)^2 - 4as}}{s} \quad (s = 1 - 4K).$$

In der nachstehenden Tabelle sind die aus dieser Gleichung berechneten Werte 2γ mit den gefundenen Jodwasserstoffmengen zusammengestellt; sie beziehen sich auf 440°. Die Wasserstoffmenge ist durch das Gasvolumen bei 0° und 760 mm in Kubikcentimetern angegeben und die Jodmenge entsprechend ausgedrückt, damit alles auf molekulare Mengen bezogen sei. Jodwasserstoff kommt dann ebenfalls in Kubikcentimetern bei 0° und 760 mm zum Ausdruck:

H_2	J_2	$\frac{J_2}{H_2} = a$	JH gefunden	2γ
20,57	5,22	0,254	10,22	10,19
20,6	14,45	0,702	25,72	25,54
20,53	25,42	1,238	34,72	34,96
20,55	31,89	1,552	36,98	37,13
20,41	52,8	2,538	38,68	39,01
20,28	67,24	3,316	39,52	39,25
19,99	100,98	5,048	39,62	39,22

Der Wert von K ist als Mittelwerth aus den Versuchsergebnissen auf 0,02 veranschlagt, also $s = 1 - 4K = 0{,}92$, somit:

$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{a^2 - 3{,}68\,a + 1}}{0{,}92}.$$

β) Die indirekte Analyse. Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmung. Stickstoffperoxyd. Bei Be-

Digitized by Google

handlung der indirekten Bestimmungsmethoden, hier und später, wollen wir die Fälle möglichst derart wählen, dafs die Hauptmethoden zur Geltung kommen. Schon jetzt sei darauf hingewiesen, dafs es bei den indirekten Methoden sich um physikalische und chemische handelt. Unter letzteren scheinen die, welche man katalytische Bestimmungsverfahren nennen könnte, überaus geeignet: die Menge eines im Gleichgewicht befindlichen Körpers wird dabei durch eine von ihm ausgehende sogenannte katalytische Wirkung bestimmt, d. i. also eine Wirkung, wobei der betreffende Körper sich der Menge nach nicht ändert; es scheint hierbei keine gleichzeitige Gleichgewichtsverschiebung einzutreten [1]). Die physikalischen Bestimmungsmethoden sind äufserst verschieden; eine erste Gruppe gründet sich auf die Molekulargewichtsbestimmung in deren verschiedenen Formen und wird am Stickstoffperoxyd erörtert werden.

Die Dichte [2]) von gasförmigem Stickstoffperoxyd weist bekanntlich darauf hin, dafs Mischungen von N_2O_4 und NO_2 in wechselnden Verhältnissen vorliegen, und kolorimetrische Versuche [3]) haben dies qualitativ und quantitativ bestätigt.

Das betreffende Gleichgewichtssymbol:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

führt bei Anwendung der Grundgleichung

$$\Sigma n l \,.\, C = \text{Konst.}$$

zu

$$\frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}} = K.$$

Sind $1 - x$ Kilogrammmoleküle N_2O_4 neben $2x$ Km NO_2 im Volumen V (Mr $\frac{s}{}$) vorhanden, so entspricht der obigen Bedingung folgender Ausdruck:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,V} = \frac{K}{4} = \text{Konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Also ist hier das Volumen von Einfluſs auf den Gleichgewichtszustand.

Ist nun, wie es durch Natansons Versuche der Fall ist,

---

[1]) Shields Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 185. — [2]) Natanson, Wied. Ann. 24, 465; 27, 613. — [3]) Salet, Compt. rend. 67, 488.

Digitized by Google

die auf Luft bezogene Dichte D, die Temperatur und der Druck bekannt, so wird, indem 3,179 die auf Luft bezogene Dichte von N_2O_4 ist:

$$\frac{3{,}179}{1+x} = D.$$

Ist doch, falls man z. B. von der molekularen Menge N_2O_4 ausgeht, durch Umwandlung von x N_2O_4 in $2x NO_2$ die molekulare Menge und also das Volumen von 1 auf $1 + x$ gestiegen und dem entsprechend die Dichte auf den $^1/_{1+x}$ten Teil gebracht.

Das Volumen V anderseits, worin ein Kilogrammmolekül vorhanden, läfst sich aus x berechnen, ist ja:

$$APV = 2T$$

für die molekulare Menge, also für $1 + x$ Moleküle:

$$APV = 2(1+x)T$$

und dies in die obige Gleichung (1) einführend, entsteht:

$$\frac{AP\left(\frac{3{,}179}{D} - 1\right)^2}{2T\frac{3{,}179}{D}\left(2 - \frac{3{,}179}{D}\right)} = \text{Konst.}$$

also ist, bei gegebener Temperatur:

$$\frac{P(3{,}179 - D)^2}{2D - 3{,}179} = \text{Konst.}$$

Zur Prüfung ist in der nachstehenden Tabelle aus P und D der Logarithmus von dieser Konstante berechnet:

Temp.	D	P	*log* Konstante
21,7	2,144	59,7	1,76
21,3	2,318	117,6	1,78
21,7	2,486	230,6	1,79
21,3	2,589	327,1	1,76
21,3	2,599	367,1	1,79
21,6	2,674	492,1	1,75
21,8	2,709	617,6	1,76

c. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten, theoretisch erörtert. Die Gesetzmäfsigkeiten, welche das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten beherrschen, gestalten sich in ganz derselben Form wie bei Gasen:

Digitized by Google

$$\Sigma nl.C = \text{Konst.}$$

und lassen sich auch in entsprechender Weise herleiten unter Anwendung von für das Lösungsmittel durchlässigen Membranen.

Ein etwas anderer Weg läfst sich verfolgen, falls berücksichtigt wird, dafs wohl jede Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur der Verdampfung fähig ist und also auch in Lösung eine gewisse Tension zeigt. Denkt man sich dann über der Lösung, worin sich das betreffende Gleichgewicht abspielt, einen abgeschlossenen Raum, worin die zum Teil vergasten Körper aus der Lösung ebenfalls im Gleichgewicht befindlich sind, so hat man für die Gaskonzentrationen die Beziehung:

$$\Sigma nl \,.\, C = \text{Konst.}$$

Nun ist aber für eine verdünnte Lösung von Nichtelektrolyten jede Konzentration c an die seines darüber befindlichen Dampfes C durch Henrys Gesetz verbunden, indem:

$$C = \alpha c,$$

worin α eine aus den Absorptionsverhältnissen hervorgehende Zahl bezeichnet. Somit:

$$\Sigma nl.\alpha c = \text{Konst.}$$

Dann ist aber

$$\Sigma nl.c = \text{Konstante} - \Sigma nl.\alpha,$$

also

$$\Sigma nl.c = \text{Konst.}$$

Ganz dieselbe Beziehung wie bei den Gasen wird also erhalten und die Gleichgewichtskonstante in irgend einem Lösungsmittel liefse sich sogar aus derjenigen für das Gasgemisch berechnen, mit Hülfe der Absorptionskoeffizienten.

d. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten. Anwendungen.

α) Die direkte Analyse. Das Esterifikationsgleichgewicht. Wiewohl die Bedingungen für das Zutreffen der zu erwartenden Gesetzmäfsigkeiten bei der zu behandelnden Untersuchung [1]) nicht ganz erfüllt waren, da die Verdünnung der betreffenden Systeme ungenügend war und sogar mit sehr kon-

[1]) Berthelot und Péan de St. Gilles, Ann. d. Chim. et d. Phys. 65, 66, 68.

Digitized by Google

zentrierten Mischungen von Alkohol und Säure gearbeitet wurde, ist doch die Übereinstimmung mit den theoretischen Schlüssen eine genügend befriedigende und bietet somit das umfassende Versuchsmaterial eine geeignete Anleitung zur Anwendung. Sie erhielt die folgende Form [1]). Aus der Grundgleichung

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

ergiebt sich anschliefsend beim Gleichgewichtssymbol:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O \rightleftarrows C_2H_3O_2(C_2H_5) + H_2O$$

$$\frac{C_e\, C_w}{C_s\, C_a} = K,$$

worin C_e, C_w, C_s und C_a die Konzentrationen von resp. Ester, Wasser, Säure und Alkohol im Endzustande vorstellen.

Geht man von der molekularen Menge Säure im Volumen V aus, und sind in diesem Volumen anfangs k Moleküle Alkohol und auch noch q Wassermoleküle vorhanden, so sind, falls im Endzustande u Moleküle Ester gebildet sind, vorhanden:

$$C_e = \frac{u}{V} \qquad C_w = \frac{q+u}{V} \qquad C_s = \frac{1-u}{V} \qquad C_a = \frac{k-u}{V},$$

also

$$\frac{u\,(q+u)}{(1-u)\,(k-u)} = K,$$

wie beim Jodwasserstoff fällt also das Volumen aus der Schlufsbedingung fort.

Wird jetzt K ermittelt durch die Thatsache, dafs bei äquivalenten Mengen von Alkohol und Säure gerade $^2/_3$ sich in Ester verwandelt bei der Temperatur, wobei sämmtliche Bestimmungen ausgeführt wurden, so ist:

für $q = 0$ und $k = 1$, $u = {}^2/_3$ also $K = 4$

und die Gleichung wird:

$$u(q+u) = 4\,(1-u)\,(k-u),$$

woraus u für sämmtliche Fälle sich ergiebt als:

$$u = \tfrac{1}{6}\{4\,(k+1) + q - \sqrt{16(k^2-k+1) + 8q\,(k+1) + q^2}\}$$

Von den Versuchen seien z. B. diejenigen angeführt, wobei zu einer bestimmten Säuremenge ohne Wasser eine allmählich ansteigende Alkoholmenge gegeben wurde. Es ist dann:

[1]) van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.

Digitized by Google

$$q = 0 \quad \text{und} \quad u = \tfrac{2}{3}\left(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right);$$

folgende gefundenen Resultate seien mit den berechneten zusammengestellt:

k	u (gef.)	u (ber.)	k	u (gef.)	u (ber.)
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1	0,665	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,28	0,226	0,232	2	0,858	0,845
0,33	0,293	0,311	2,24	0,876	0,864
0,5	0,414	0,423	8	0,966	0,945

In zweiter Linie sei eine Reihe vorgeführt, worin der Mischung von Alkohol und Säure in äquivalenter Menge von vornherein Wasser in allmählich ansteigendem Betrage beigegeben wird. Es ist dann:

$$k = 1 \quad \text{und} \quad u = \tfrac{1}{6}\left\{8 + q - \sqrt{16(1+q) + q^2}\right\}$$

q	u (gef.)	u (ber.)	q	u (gef.)	u (ber.)
0	0,665	0,667	2	0,458	0,465
0,5	0,614	0,596	4	0,341	0,368
1	0,547	0,542	6,5	0,284	0,288
1,5	0,486	0,5	11,5	0,198	0,212

β) Die indirekte Analyse. Kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds. Wie es die Untersuchungen von Salet (S. 106) für gasförmiges Stickstoffperoxyd nachgewiesen haben, geht mit der durch die Temperatursteigerung veranlafsten Dichteabnahme eine Dunkelfärbung derart Hand in Hand, dafs bei Annahme eines ungefärbten N_2O_4 und eines gefärbten NO_2 die kolorimetrischen Ergebnisse mit den densimetrischen stimmen. Cundall [1]) hat eine entsprechende kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds durchgeführt und durch die Absorptionsgröfse bestimmt, wieviel von einer gegebenen Stickstoffperoxydmenge in dissociierter Form, also als NO_2 vorhanden sind. Ostwald [2]) zeigte dann, dafs die so erhaltenen Resultate mit der Beziehung:

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

stimmen, welche entsprechend dem Gleichgewichtssymbol:

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, p. 1076. — [2]) l. c. 1892, p. 242.

Digitized by Google

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

folgende Form erhält (S. 106):

$$\frac{x^2}{(1-x)\,V} = \text{Konst.}$$

worin x die als NO_2, $1-x$ die als N_2O_4 vorhandene Menge, V das Volumen, worin beide befindlich, vorstellt.

Die Resultate sind derart angegeben, dafs die Totalmenge M in Volumprozenten der Lösung in Chloroform zum Ausdruck kam. Ist das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffperoxyds bei der betreffenden Temperatur S, so ist also $10\,SM$ kg im Kubikmeter vorhanden, entsprechend $10\,SM/92$ Kilogrammmolekül ($N_2O_4 = 92$). Das Volumen V, worin ein Kilogrammmolekül, ist demnach gegeben durch:

$$V = \frac{92}{10\,SM} = \frac{9{,}2}{SM}.$$

Das vorhandene NO_2 ist ausgedrückt als r in dem NO_2-Betrag, das in der gleichen Menge flüssigen Stickstoffperoxyds bei 0° enthalten ist, und dieser Betrag ist durch Vergleichung mit der gasförmigen Verbindung bei bekanntem Dissociationsgrade (30° und 755,8 mm) ermittelt. Es stellte sich heraus, dafs das flüssige Stickstoffperoxyd bei 0° 0,0468 Gewichtsprozente NO_2 enthält; r ist demnach mit 0,000468 zu multiplizieren, um x zu erhalten. Wir haben also die Beziehung:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,V} = \frac{(0{,}000468\,r)^2}{(1-0{,}000468\,r)\,\frac{9{,}2}{SM}} = \text{Konst.}$$

woraus

$$\frac{r^2\,M}{(1-0{,}000468\,r)} = \text{Konst.}$$

und für kleine Werte von r sehr annähernd:

$$r^2\,M = \text{Konst.}$$

Folgende Tabelle zeigt, inwieweit die Bestimmungen diesen Anforderungen genügen:

M	r	r^2M	M	r	r^2M
9,93	3,8	143	2	7	98
6	4,4	116	1,6	8,06	104
4,8	4,5	97	1,4	8,7	106
3,6	5,7	117	0,8	11,2	100
2,5	6,5	105			

Digitized by Google

e. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Halbelektrolyten, theoretisch erörtert. Falls in Lösungen elektrolytische Dissociation vorliegt und also neben den unzersetzt vorhandenen Molekülen Produkte der Spaltung in Ionen anzunehmen sind, tritt ein neuer Faktor in die Gleichgewichtserscheinung hinein, und zwar der zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen sich abspielende Vorgang.

Es liegt also auf der Hand, zunächst diesen Vorgang ins Auge zu fafsen.

Die diesbezügliche Frage ist bei den schwachen Säuren und Basen, bei denen die elektrolytische Dissociation bei gewöhnlichen Konzentrationen eine ziemlich geringe ist und also von Halbelektrolyten gesprochen werden kann, durch die Aufstellung von Ostwalds Dissociationsgesetz [1]) erledigt. Wird angenommen, dafs nur die in der Lösung vorhandenen freien Ionen die Elektricitätsleitung bewirken, so ist die auf eine bestimmte Menge gelöster Substanz umgerechnete Leitfähigkeit ein Mafs für den in Ionen gespaltenen Teil, also ist das auch der Fall mit der auf normale Lösung umgerechneten sogenannten molekularen Leitfähigkeit μ [2]). Dieselbe steigt mit der Verdünnung, wohl durch die zunehmende Spaltung, und erreicht einen Endwert μ_∞, der wohl der vollkommenen Spaltung entspricht, wonach μ/μ_∞ direkt den gespaltenen Bruchteil vorstellt.

Legen wir nun auch hier das gewöhnliche Gleichgewichtssymbol, z. B. für Lösung von Chloressigsäure, zu Grunde:

$$C_2H_3ClO_2 \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (C_2H_2\overline{Cl}O_2)$$

einerseits also die Säure, anderseits dessen beiden Ionen, so führt die Grundgleichung:

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

unmittelbar zu:

$$\frac{C_H C_{C_2H_2ClO_2}}{C_{C_2H_3ClO_2}} = K,$$

worin C_H und $C_{C_2H_2ClO_2}$ die gleiche Ionenkonzentration C_j vorstellen,

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 278. — [2]) Bezogen auf Quecksilber bei 0^0 und multipliziert mit 10^7.

Digitized by Google

$C_{C_2H_3ClO_2}$ diejenige der ungeändert vorhandenen Säure C_s, also:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = K$$

kommt nun das Kilogrammmolekül in V Mr^3 resp. das Grammmolekül in VLr vor, so ist:

$$C_j = \frac{\mu}{\mu_\infty V} \text{ und } C_s = \frac{1}{V}\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right),$$

demnach:

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)V} = K.$$

Nachstehend geben wir eine Versuchsreihe mit den betreffenden gefundenen und berechneten Daten[1]); sie beziehen sich auf Chloressigsäure bei 14° 1:

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ gef.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ ber. aus $\log K = 7{,}2 - 10$
20	51,6	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,547	0,543
2 060	251	0,806	0,801
4 080	274	0,881	0,88
10 100	295	0,948	0,944
20 700	300	0,963	0,971
∞	311	1	1

Es sei bemerkt, daſs bisher kein einziger gewöhnlicher nicht elektrolytischer Dissociationsvorgang sich in so weitem Umfang und so scharf mit dem Rechenresultat in Übereinstimmung gezeigt hat.

Hinzugefügt mag werden, daſs der so gefundene Dissociationsbetrag mit dem durch Molekulargewichts- resp. Gefrierpunktsbestimmung ermittelten identisch scheint. Durch die elektrolytische Dissociation muſs die Gefrierpunktserniedrigung, also auch die sogenannte molekulare Erniedrigung, welche rechnerisch für das Molekulargewicht in 100 Theilen Lösung erhalten wird, steigen, im Verhältniſs von:

$$1 \text{ auf } 1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} + 2\frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 781.

Digitized by Google

Diese für den Spaltungszustand charakteristische Gröfse $1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$ wird demnach öfters durch einen Buchstaben i vorgestellt und deren Betrag ergiebt sich sofort als Quotient von gefundener Molekularerniedrigung t_M und dem Normalwert 18,7. Also:

$$1 + \frac{\mu}{\mu_\infty} = i = \frac{t_M}{18{,}7}.$$

Bei Prüfung dieser Beziehung u. A. von Wildermann[1]) fand sich für Dichloressigsäure z. B., dafs der aus der Gefriererniedrigung ermittelte i-Wert den Betrag des Quotienten μ/μ_∞, also des dissociierten Teiles, nach Erwarten, um 1 übersteigt:

Normalität	$i = \frac{t_M}{18{,}7}$	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$i - \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1$
0,002599	1,966	0,956	1,01
0,005177	1,911	0,913	0,998
0,01033	1,852	0,843	1,009
0,015447	1,763	0,806	0,957
0,02048	1,717	0,731	0,986
0,02778	1,69	0,703	0,987
		Mittel	0,991

Wir fügen hinzu, dafs das betreffende Dissociationsgesetz nicht nur für schwache Säuren, sondern, nach Bredig[2]), auch für schwache Basen (Ammoniak und dessen Derivate) gilt, in deren Lösung man also eine für Ammoniak z. B. durch folgendes Symbol ausgedrückte Gleichgewichtserscheinung anzunehmen hat:

$$NH_4OH \rightleftarrows (\overset{+}{N}H_4) + (\overline{O}H).$$

f. Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbelektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Leitfähigkeitsbestimmung. Indem bei Halbelektrolyten die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen dem ungespaltenen Teil und den Ionen erledigt sind, lassen sich auch sämtliche Gleichgewichtserscheinungen rechnerisch verfolgen, welche beim Zusammentreffen derartiger Halbelektrolyten in Lösung auftreten, falls nur bei diesem Zusammentreffen keine dem Ostwaldschen Dissociationsgesetze nicht gehorchenden neuen Körper auftreten. Von den zwei Mög-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, S. 242. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, S. 289.

Digitized by Google

lichkeiten, erstens dafs Halbelektrolyten mit einem gemeinsamem Ion, z. B. nur schwache Säuren mit dem gemeinsamen H-Ion, und zweitens dafs neben Säuren mit dem H-Ion auch Basen mit dem HO-Ion auftreten, mufs also letztere vorläufig unberücksichtigt bleiben, da in diesem Falle Bildung von Salzen auftritt, deren Dissociationsverhältnisse noch nicht aufgeklärt sind.

Zunächst wenden wir uns also zu demjenigen, was stattfindet, falls in verdünnter Lösung zwei schwache Säuren, z. B. Essig- und Cyanessigsäure [1]) zusammengebracht werden.

Während für diesen Fall, ohne Rücksicht auf die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu nehmen, sich wohl kaum etwas Bestimmtes voraussagen läfst, sieht die betreffende Theorie eine gegenseitige Einwirkung beider Säuren voraus, was sich dadurch bestätigt, dafs die Lösung in ihren Eigenschaften, Leitfähigkeit, invertierenden Wirkung auf Rohrzucker u. s. w. durchaus nicht dem Mittel zweier die betreffenden Säuren allein enthaltenden Lösungen entspricht. Fügt man dieser einen Säurelösung irgend eine zweite Säure bei, so veranlafst die dadurch vermehrte Menge von H-Ionen eine Gleichgewichtsverschiebung, die sich auch rechnerisch verfolgen läfst.

Die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen lassen sich bei Berücksichtigung der in der Lösung vorhandenen Körper einfach mit Hülfe der betreffenden Konzentrationen ausdrücken:

Erste Säure	Zweite Säure	Ionen		
$C_{Z_1 H}$	$C_{Z_2 H}$	C_{Z_1}	C_{Z_2}	C_H

also fünf Unbekannte, welche durch die notwendige Gleichheit von negativer und positiver Ionensumme zu vier werden, indem

$$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}.$$

Die bekannten resp. Totalmengen der beiden Säuren in der Volumeneinheit Z_1 und Z_2 geben zwei weitere Gleichungen:

$$C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = Z_1 \quad \text{und} \quad C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = Z_2,$$

und die beiden Gleichgewichte:

$$Z_1 H \rightleftarrows (\overline{Z_1}) + (\overset{+}{H}) \quad \text{und} \quad Z_2 H \rightleftarrows (\overline{Z_2}) + (\overset{+}{H}),$$

bringen die noch fehlenden Gleichungen:

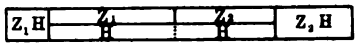
[1]) Wakemann, l. c. 15, S. 159.

Digitized by Google

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1, \qquad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2,$$

Zur bildlichen Darstellung der Sache mag vielleicht die kleine Figur 45 geeignet sein; sie drückt ohne weiteres die betreffenden Konzentrationen aus, enthält die notwendige Gleichheit von C_H und $C_{Z_1} + C_{Z_2}$ und weist auch an, dafs man die Lösung als eine solche auffassen kann, welche die beiden Säuren in teilweise gespaltenem Zustande enthält, während der Spaltungsbetrag durch das Verhältnis $C_{Z_1} : Z_1$ für die eine Säure z. B. ausgedrückt wird. Diese Auffassung gestattet auch die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit einer derartigen Lösung und ergiebt:

Fig. 45.



$$\frac{\mu_\infty' C_{Z_1} + \mu_\infty'' C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2}.$$

worin μ'_∞ und μ''_∞ die resp. molekularen Leitfähigkeiten der Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$ bei unendlicher Verdünnung vorstellen.

Um nun zum bestimmten Fall zu schreiten, denken wir uns eine z. B. $^1/_{3,208}$-normal-Essig- und eine $^1/_{240,6}$-normal-Cyanessigsäurelösung und gieſsen dieselben zusammen, so wird nach obigem im allgemeinen eine beiderseitige Gleichgewichtsverschiebung eintreten. Nur in einem Falle bleibt dieselbe aus und zwar nach Arrhenius[1]) in demjenigen, wobei vor der Mischung die beiderseitigen Wasserstoffionkonzentrationen gleich waren, mit anderen Worten bei sogenannten isohydrischen Lösungen. Dies geht auch sofort aus den Gleichgewichtsbedingungen hervor.

Vor der Mischung haben wir:

1. Volumen der Essigsäurelösung V_1, und die Konzentrationen $C_{Z_1 H}$ und C_H, verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_1 H}} = K_1 = 0{,}000018 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

2. Volumen der Cyanessigsäurelösung V_2, und die Konzentrationen $C_{Z_2 H}$ und C_H, verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_2 H}} = K_2 = 0{,}0037 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, S. 284.

Digitized by Google

Nach der Mischung haben wir ohne Gleichgewichtsverschiebung:
Konzentration der Wasserstoffionen C_H

„ „ Säureionen Z_1 $C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2}$

„ „ Säureionen Z_2 $C_H \frac{V_2}{V_1 + V_2}$

„ „ Säuren resp. $C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ und $C_{Z_2 H} \frac{V_2}{V_1 + V_2}$.

Dadurch ist aber für beide Säuren nach der Mischung die Gleichgewichtsbedingung erfüllt, denn für die eine z. B. ist:

$$C_H . C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2} : C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2} = C_H^2 : C_{Z_1 H} = K_1.$$

Wenden wir dies im obigem Fall an, so haben wir:

$C_{Z_1 H} + C_H = 1/_{3,208}$ woraus nach (1) $C_H = 0{,}00236$

$C_{Z_2 H} + C_H = 1/_{240,6}$ woraus nach (2) $C_H = 0{,}00249$

Isohydrisch sind also die Lösungen nicht, eine Gleichgewichtsverschiebung wird eintreten und deren Folge für die Leitfähigkeit läfst sich berechnen und prüfen für den Fall, dafs gleiche Volumina zusammengebracht werden. Die Gesammtsäurekonzentration ist dann resp.

$$Z_1 = C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = 1/_{6,416} \qquad Z_2 = C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = 1/_{481,2},$$

die molekulare Leitfähigkeit der Mischung wird:

$$\frac{\mu'_\infty C_{Z_1} + \mu''_\infty C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2}$$

worin $\mu'_\infty = 364$ und $\mu''_\infty = 362$.

Es kommt also auf die Berechnung von $C_{Z_1} = x$ und $C_{Z_2} = y$ an, durch die Gleichungen:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = 0{,}000018 \qquad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = 0{,}0037$$

worin

$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}$, $C_{Z_1 H} = Z_1 - C_{Z_1}$ und $C_{Z_2 H} = Z_2 - C_{Z_2}$

also

$$\frac{C_{Z_1}(C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_1 - C_{Z_1}} = 0{,}000018 \qquad \frac{C_{Z_2}(C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_2 - C_{Z_2}} = 0{,}0037,$$

was auf die Lösung folgender Gleichungen herauskommt:

$$\frac{x(x+y)}{0{,}156 - x} = 0{,}000018 \text{ und } \frac{y(x+y)}{0{,}00208 - y} = 0{,}0037.$$

Digitized by Google

Direkt ist dieselbe unmöglich und wird nur durch successive Substitution der mit angenommenen x-Werten bestimmten Werte von y mittelst der ersten Gleichung:

$$y = \frac{0{,}000018\ (0{,}156 - x)}{x} - x$$

in die zweite Gleichung erzielt. Dieselbe ergab für die molekulare Leitfähigkeit der Mischung 5,56 während der Versuch 5,51 erwies.

g. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Elektrolyten, theoretisch erörtert. Während bei den Halbelektrolyten die theoretische Behandlung sich wesentlich auf Ostwalds Verdünnungsgesetz gründen konnte, da fehlt bei starken Säuren und Basen, sowie bei Salzen, dieser Anhaltspunkt. Nur läfst sich für diese Fälle eine empirische Gleichung aufstellen [1]), die ziemlich befriedigend die Aenderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration angiebt:

$$\frac{C_j^3}{C_s^2} = K$$

statt des Ostwaldschen Gesetzes:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = K,$$

worin C_j und C_s die Konzentrationen von Ionen und ungespaltenem Teil angeben.

Folgende Beobachtungsreihe an Silbernitrat bei 25° möge dies erläutern:

V (Volumen in L., worin 1 g-Mol.)	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$K = \frac{\mu^3}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu)^2 V}$
16	0,8283	1,11
32	0,8748	1,16
64	0,8993	1,06
128	0,9262	1,07
256	0,9467	1,08
512	0,9619	1,09

Mag auch in vielen Fällen diese Beziehung stimmen, so ist doch bei der fehlenden theoretischen Grundlage eine allgemeine weitere Anwendung bedenklich und erscheint es vor der Hand

[1]) Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385; van't Hoff, l. c. 18, 301; Kohlrausch, l. c. 18, 661.

Digitized by Google

geeignet, einfach auf die Gröfse des Dissociationsbetrages zurückzugreifen, wie sie wohl am geeignetsten durch den betreffenden sogenannten i-Wert zum Ausdruck kommt, das ist also durch den Wert, welcher angiebt, um wievielmal durch die Dissociation die Molekülzahl vergröfsert wird. Dieser Wert läfst sich in verschiedener Weise bestimmen, am einfachsten aus dem Gefrierpunkte, wobei sie sich als Quotient von gefundener Molekularerniedrigung und deren Normalwert 18,7 ergiebt. Aus der Leitfähigkeit wird sie in schon erwähnter Weise (S. 114) erhalten aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$, nur ist bei mehrionigen Molekülen die Formel:

$$i = 1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} + \alpha \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + (\alpha - 1) \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

anzusetzen, worin α der Ionenzahl entspricht, also 2 für KCl, 3 für CaN_2O_6, 5 für $FeCy_6K_4$ u. s. w. Der osmotische Druck schliefslich zeigt sich entsprechend dem auf Lösungen angewandten Avogadroschen Gesetze um das i-fache vergröfsert.

Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der nach diesen drei verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse:

Formel	Normalität	i (Gefr.[1])	i (Leitf.[2])	i (Osm.[3])
KCl	0,14	1,82	1,86 (1,85)	1,81
NH_4Cl	0,148	1,83	1,89 (1,84)	1,82
LiCl	0,13	1,94	1,84 (1,79)	1,92
$MgSO_4$	0,38	1,2	1,35 (1,35)	1,25 (1,4)
CaN_2O_6	0,18	2,47	2,46	2,48
$SrCl_2$	0,18	2,52	2,51	2,69 (2,4)
$MgCl_2$	0,19	2,68	2,48	2,79 (2,3)
$CaCl_2$	0,184	2,67	2,42	2,78 (2,4)
$FeCy_6K_4$	0,356	—	3,07	3,09

Beachtung verdient, dafs der betreffende Wert von i sich nicht nur mit der Konzentration, sondern auch mit der Temperatur ändern kann.

h. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Katalyse.

[1]) Aus dem Gefrierpunkt ermittelte Werte nach Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 631; Jones, l. c. 11, 114; 12, 639; Wildermann, l. c. 19, 242. — [2]) Aus der Leitfähigkeit nach Kohlrausch und van't Hoff-Reicher, l. c. 3, 201. — [3]) Aus osmotischen Erscheinungen nach de Vries, l. c. 3, 103 und Hamburger, l. c. 2, 425.

Digitized by Google

Wirkung von Acetaten auf Essigsäure. Es möge sich bei der Anwendung in erster Linie um einen Fall handeln, der wieder ohne Zuhülfenahme der elektrolytischen Dissociationstheorie ziemlich unzugänglich ist. Die Thatsache ist, dafs die invertierende Wirkung von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, durch die Anwesenheit von deren Salze resp. von Natriumacetat bedeutend herabgedrückt wird. Bei der Annahme, dafs die betreffende Wirkung auf Rohrzucker durch die Wasserstoffionen bedingt ist, mit deren aus der Leitfähigkeit berechneten Konzentration diese Inversionsgeschwindigkeit sich proportional zeigt, ist die Erklärung der obigen Thatsache leicht gegeben. Die Dissociation der Essigsäure geht durch Zusatz eines ihrer Salze, das in die Lösung ja das Essigsäure-Ion $C_2H_3O_2$ hineinbringt, zurück und entsprechend nimmt die H-Ionenkonzentration ab. Anschliefsend an die folgende Tabelle, welche sich auf bei 54,3° angestellte Versuche bezieht [1]), läfst sich das rechnerisch prüfen:

Invertierende Lösung.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$k \cdot 10^3$ (gef.)	$k \cdot 10^3$ (ber.)
1/4 n. $C_2H_4O_2$		0,75	0,75
" + 1/80 n. $C_2H_3NaO_2$	0,912	0,122	0,128
" + 1/40 "	0,76	0,07	0,079
" + 1/20 "	0,739	0,04	0,04
" + 1/8 "	0,713	0,019	0,017
" + 1/4 "	0,692	0,0105	0,0088

Gehen wir von der Inversionsgeschwindigkeit in 1/80 n. HCl bei 54,3° aus; dieselbe ist:

$$k = 4{,}69 \cdot 10^{-3} \text{ (pro Minute)}$$

d. h. dafs in der Minute 4,69 pro Mille der vorhandenen Zuckermenge invertiert werden bei einer 1/80 n. H-Ionenkonzentration; bei dieser Verdünnung ist ja Salzsäure als ziemlich vollständig dissociiert anzunehmen.

Die H-Ionenkonzentration C_H in 1/4 n. Essigsäure berechnet sich aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{C_2H_4O_2}} = 1{,}615 \cdot 10^{-5},$$

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 7.

Digitized by Google

worin $C_{C_2H_4O_2} = {}^1/_4 - C_H$, also $C_H = 0{,}002$. Die Geschwindigkeit ergiebt sich demnach:

$$ {}^1/_{80} : 0{,}002 = 4{,}69 \,.\, 10^{-3} : k $$
$$ k = 0{,}75 \,.\, 10^{-3} $$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert, was also der Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenkonzentration entspricht.

Bei Anwesenheit von Natriumacetat zur Normalität n, wird in die Flüssigkeit eine Konzentration von $C_2H_3O_2$-Ionen hineingebracht $= n \frac{\mu}{\mu_\infty}$, worin $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ dem aus der Leitfähigkeit bestimmbarem gespaltenen Teil des Salzes entspricht. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$ \frac{\left(n \frac{\mu}{\mu_\infty} + C_H\right) C_H}{{}^1/_4 - C_H} = 1{,}615 \,.\, 10^{-5}, $$

woraus dann die obigen k-Werte berechnet sind nach:

$$ {}^1/_{80} : C_H = 4{,}69 \,.\, 10^{-3} : k. $$

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute und liefse sich bei ziemlich hohen Salzkonzentrationen noch eine kleine Korrektion anbringen wegen des Einflusses, welchen Salzzusatz auch dort zu haben scheint, wo keine Gleichgewichtsverschiebung stattfindet. Die Geschwindigkeit der Inversion wird, unabhängig von der Natur des Salzes und proportional deren Menge um 6,3 Proz. für 0,1 Normalität erhöht, wodurch die letzte Zahl 0,0088 um $6{,}3 \,.\, 2{,}5 = 15^3/_4$ Proz. ansteigt und sich auf 0,0102 statt des gefundenen 0,0105 stellt.

i. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Die Hydrolyse. Sehr wichtig, wegen des häufigen Vorkommens der betreffenden Fälle, ist die sogenannte Hydrolyse, also die Zerlegung von Salzen bei deren Auflösung in Wasser.

Je nachdem es sich dabei um starke oder schwache Basen und Säuren handelt, sind vier Kombinationen möglich, wovon eine, die sich auf Salze starker Säuren und Basen bezieht, sofort

Digitized by Google

erledigt ist, da in diesem Falle unter gewöhnlichen Verhältnissen keine beachtenswerte Hydrolyse auftritt.

Wir haben also einerseits diejenigen Fälle, worin eine schwache Base oder eine schwache Säure, andererseits diejenigen, worin eine schwache Base und eine schwache Säure sich an der Salzbildung beteiligen.

α) Hydrolyse der Salze von schwachen Basen und starken Säuren. Wird das Salz einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, oder dasjenige einer schwachen Base, z. B. Ammoniak, in Wasser gelöst, so tritt ein Gleichgewicht entsprechend einem der beiden folgenden Symbole ein:

$$H_2O + C_2H_3O_2K \rightleftarrows C_2H_4O_2 + KOH,$$
$$H_2O + NH_4Cl \rightleftarrows NH_4OH + HCl.$$

Eine gewisse Menge von Säure und Base wird also frei und dieselbe läfst sich als Mafs der Hydrolyse in irgend einer Weise bestimmen. So destillierte z. B. Dibbits Acetatlösungen und bestimmte, wie stark eine Essigsäure sein mufs, um ein Destillat von gleicher Beschaffenheit zu liefern.

Allgemeiner hat sich dann Walker[1]) die Frage gestellt, indem er auch Säure und Basis in verschiedenem und nicht nur Äquivalentverhältnisse zusammenbrachte und dann den ungebunden gebliebenen Anteil bestimmte. Bei den von ihm gewählten Fällen handelte es sich um eine schwache Base und eine starke Säure, z. B. Harnstoff und Salzsäure, und die Menge der frei vorhandenen Säure wurde durch Bestimmung von Inversionsgeschwindigkeit oder Leitfähigkeit ermittelt. Als Hauptergebnis zeigte sich folgende Beziehung:

$$\frac{C_{Säure}\, C_{Base}}{C_{Salz}} = \text{Konst.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wo $C_{Säure}$, C_{Base} und C_{Salz} die Konzentration von Säure, Base, resp. Salz vorstellen. Dasselbe erhellt aus der folgenden Tabelle von Inversionsgeschwindigkeiten k:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

Digitized by Google

Normalsalzsäure bei 25°:

Gramm-Mol. Harnstoff im L. (n.)	k	Konstante nach (1)
0	0,00315 (k_0)	—
½	0,00237	0,767
1	0,00184	0,$\delta_1\delta$
2	0,00114	0,721
3	0,00082	0,795
4	0,0006	0,751

Die Konstante ist folgenderweise berechnet:

von der Salzsäure entspricht $\frac{k}{k_0}$ dem freien Teil,

daher ist $1 - \frac{k}{k_0}$ der gebundene Anteil resp. das Salz,

die Menge der freien Base ist demnach $n - 1 + \frac{k}{k_0}$.

Somit wäre entsprechend der obigen Beziehung (1):

$$\frac{\frac{k}{k_0}\left(n - 1 + \frac{k}{k_0}\right)}{1 - \frac{k}{k_0}} = \text{Konst.}$$

Die hiermit geprüfte Beziehung läfst sich auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie im wesentlichen erwarten.

Das allgemeine Symbol der Hydrolyse:

$$ZM + H_2O \rightleftarrows ZH + MOH$$

gestaltet sich, falls die fast totale Ionenspaltung beim Salz und bei der starken Säure beachtet wird, während die Base praktisch ungespalten ist, zu

$$(\overline{Z}) + (\overset{+}{M}) + H_2O \rightleftarrows (\overline{Z}) + (\overset{+}{H}) + MOH,$$

oder

$$(\overset{+}{M}) + H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + MOH,$$

somit nach

$$\Sigma\, n\, l.\, C = \text{Konst.}$$

oder

$$l.\, C^{+}_{(H)} + l.\, C_{MOH} - l.\, C^{+}_{(M)} = \text{Konst.}$$

$$\frac{C^{+}_{(H)}\, C_{MOH}}{C^{+}_{(M)}} = \text{Konst.},$$

was der obigen Beziehung (1) vollkommen entspricht, da $C^{+}_{(H)}$ die Säurekonzentration, C_{MOH} die Basekonzentration und $C^{+}_{(M)}$ die Salzkonzentration vorstellen.

Digitized by Google

β) Hydrolyse der Salze von starken Basen und schwachen Säuren. Die zuletzt benutzte Entwickelung läfst sich auch in diesem Falle anwenden und führt, bei Annahme totaler Spaltung in Salz und Base und unmerklicher Spaltung der Säure, zum Symbol:

$$(\bar{Z}) + H_2O \rightleftarrows (\bar{O}H) + ZOH,$$

woraus

$$\frac{C_{(\bar{O}H)}\, C_{ZOH}}{C_{(\bar{Z})}} = \text{Konst.},$$

was auf dieselbe Beziehung wie bei Hydrolyse von Salzen schwacher Basen hinauskommt:

$$\frac{C_{Base}\, C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

Die Hydrolyse wurde in diesem Falle, wobei Cyankalium als Beispiel diene, durch die verseifende Wirkung des freien Alkalis gemessen[1]). Bekanntlich wird, falls die Konzentration der Base (KOH) durch C_{Base} und diejenige des Esters (Aethylacetat) durch C vorgestellt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\, C C_{Base}$$

bedingt, worin $k = 6{,}22$ (t in Minuten) bei 24° 2 ist. Wird also die Verseifungsgeschwindigkeit $-\frac{d.C}{d.t}$ bei bekannter Esterkonzentration C bestimmt, so läfst sich auch die Konzentration der freien Base ermitteln. Die Rechnung verwickelt sich etwas, indem es sich hier nicht um eine katalytische Reaktion handelt, sondern um eine, bei welcher auch die Menge des wirksamen Alkalis abnimmt. Wäre z. B. die katalytische Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen gewählt, so würde dies nicht der Fall sein. Nichtsdestoweniger wurden folgende Daten erhalten:

Normalität (C_{KCN})	Prozent hydrolysiert (p)	$p^2 C_{KCN} 10^{-4}$
0,9474	0,31	$0{,}9 . 10^{-5}$
0,2348	0,72	1,22 „
0,0952	1,12	1,16 „
0,0238	2,34	1,3 „

[1]) Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 167.

Digitized by Google

Die Bestimmungen entsprechen der Gleichung:

$$\frac{C_{Base}\ C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.},$$

worin für den jetzigen Specialfall:

$$C_{Base} = C_{Säure} = \frac{p}{100}\ C_{KCN},$$

also

$$\left(\frac{p}{100}\ C_{KCN}\right)^2 : C_{KCN} = p^2\, C_{KCN}\, 10^{-4} = \text{Konst.}$$

γ) Hydrolyse der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen[1]). Vollständigkeitshalber sei auch der Fall berücksichtigt, worin beide, Säure und Base, schwach sind. Obige Gesetzmäfsigkeit trifft dann nicht mehr zu, läfst sich aber, für einen Grenzfall, durch eine andere ersetzen, die eben so leicht erhalten wird.

Als diesen Grenzfall wollen wir annehmen, dafs das betreffende Salz völlig, Säure und Base dagegen kaum dissociiert sind, dann wird die Grundgleichung:

$$MZ + H_2O \rightleftarrows MOH + ZH$$

abgeändert in:

$$(\overset{+}{M}) + (\overline{Z}) + H_2O \rightleftarrows MOH + ZH$$

und wir erhalten:

$$\frac{C_{MOH}\ C_{ZH}}{C_{(\overset{+}{M})}\ C_{(\overline{Z})}} = \text{Konst.},$$

d. h. also:

$$\frac{C_{Base}\ C_{Säure}}{C^2_{Salz}} = \text{Konst.}$$

Die Konzentration des Salzes, und das ist die wesentliche Differenz, tritt demnach nicht zur ersten, sondern zur zweiten Potenz auf.

Dem entsprechend würde auch, im Gegensatz zu den vorigen Fällen, die Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig sein.

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 407.

Digitized by Google

Folgende Tabelle[1]) enthält die diese Schlufsfolgerung bestätigenden Daten bei Anilinacetat. Die dafür aus der Leitfähigkeit bestimmten hydrolysierten Teile sind unter s angegeben, indem durch V das Volumen in Litern, worin sich ein Grammmolekül Anilinacetat befindet, angegeben ist:

V	12,5	25	50	100	200	400	800
s	0,454	0,442	0,436	0,449	0,444	0,446	0,431

Die Konstanz des Werthes s entspricht, wie bemerkt, der obigen Formel.

Bevor wir auf die hieran zu knüpfenden Rechnungen weiter eingehen, wollen wir einen Hauptfaktor mit berücksichtigen, der bei dieser hydrolytischen Dissociation eine grofse Rolle spielt, und zwar die Dissociation des Wassers selbst.

δ. Die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse. Falls man sich nicht von vornherein der elektrolytischen Dissociationstheorie gegenüberstellt, ist wohl keine auf deren Boden gewonnene Errungenschaft so fesselnd, als die Einstimmigkeit, womit von ganz verschiedenen Seiten, nach ganz unabhängigen Methoden, die Gröfse der Wasserdissociation festgestellt wurde.

Ostwald[2]) berechnete dieselbe auf 1×10^{-7} bei -25^0 auf Grund der Bestimmung der elektromotorischen Kraft im Knallgaselement; demnach wäre also im Liter 1×10^{-7} Grammmol. als Ionen ($\overset{+}{H}$) und ($\overline{OH}$) vorhanden;

Arrhenius[3]) kam zu $1{,}1 \times 10^{-7}$, auf Grund von Shields Bestimmungen an Salzhydrolyse;

Wys[4]) schliefst $1{,}2 \times 10^{-7}$ aus der Esterificationsgeschwindigkeit im reinen Wasser;

Kohlrausch und Heydweiller[5]) erhielten $1{,}05 \times 10^{-7}$ aus der Leitfähigkeit des möglichst reinen Wassers.

---

[1]) Arrhenius-Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 20. — [2]) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Jan. 93; Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 521; Nernst, l. c. 14, 155. — [3]) Ber. d. kgl. schwed. Akad. d. Wiss., Febr. 93; Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 827; Bredig, l. c. 11, 829. — [4]) l. c. 11, 492 (März 93), 12, 514; v. Laar, l. c. 13, 736. — [5]) Sitz, Ber. d. kgl. preufs. Akad. d. Wiss., März 94; Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 317; Tower, l. c. 18, 47.

Digitized by Google

Bei einer derartigen Übereinstimmung ist es wohl kaum bedenklich, die Grundlage, worauf sämtliche obige Ergebnisse sich stützen, weiter zu verwenden.

Diese Grundauffassung[1]) kommt darauf hinaus, dafs im Wasser sich ein Gleichgewicht zwischen unzersetzten Molekülen und Ionen abspielt, entsprechend dem Symbol:

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}).$$

Hiervon ausgehend läfst sich nun aber eingehend die sogenannte Hydrolyse erörtern. Haben wir irgend ein Salz ZM, das hydrolytisch gespalten wird, so sind in der Lösung vorhanden:

das Salz ZM und dessen Ionen $(\overline{Z})$ und $(\overset{+}{M})$;

die Base MOH, die Säure ZH, das Wasser H_2O und deren Ionen, also neben den oben erwähnten noch $(\overset{+}{H})$ und $(\overline{OH})$.

Neben dem Hauptgleichgewicht zwischen den nicht dissociierten Bestandteilen:

$$ZM + H_2O \rightleftarrows ZH + MOH \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

spielen sich dann noch folgende Gleichgewichtserscheinungen ab:

$$ZH \rightleftarrows (\overline{Z}) + (\overset{+}{H}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$MOH \rightleftarrows (\overset{+}{M}) + (\overline{OH}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$ZM \rightleftarrows (\overline{Z}) + (\overset{+}{M}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Jedes dieser Gleichgewichte führt zu einer Beziehung, die jedoch nicht in allen Fällen bekannt ist.

Aus (1) geht wohl ohne weiteres hervor:

$$\frac{C_{ZH}\, C_{MOH}}{C_{ZM}} = K_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

und aus (5)

$$C_H\, C_{OH} = K, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

welche Konstante aus den obigen Daten für das reine Wasser:

$$C_H = C_{OH} = 1{,}09 \times 10^{-7}$$

sich herausstellt als:

$$K = 1{,}09^2 \times 10^{-14} = 1{,}2 \,.\, 10^{-14}.$$

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

Digitized by Google

Die aus (2) und (3) hervorgehenden Beziehungen sind bekannt, falls es sich um schwache Säuren und Basen handelt:

$$\frac{C_Z\ C_H}{C_{ZH}} = K_2 \quad (2) \quad \text{und} \quad \frac{C_M\ C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \quad (3)$$

Vorübergehend sei bemerkt, dafs sich aus diesen Beziehungen für die Salze von Säuren und Basen, die beide dem Dissociationsgesetze gehorchen, für Salze von schwachen Säuren und Basen also, mit Notwendigkeit ergiebt, dafs sie dem Dissociationsgesetz ebenfalls nachkommen müssen[1]), indem:

$$\frac{(1) \times (2) \times (3)}{(5)} \text{ ergiebt } \frac{C_Z\ C_M}{C_{ZM}} = \frac{K_1\ K_2\ K_3}{K} = \text{Konst.}$$

Für die Hydrolyse selbst sind nun aber wichtige Schlufsfolgerungen zu ziehen aus der Mitberücksichtigung der Wasserdissociation, Schlufsfolgerungen, die sich sehr einfach gestalten für den Grenzfall, dafs das Salz völlig gespalten ist und, falls die Base oder die Säure des betreffenden Salzes stark sind, auch darin eine völlige elektrolytische Dissociation angenommen werden darf.

Bei einem Salz aus starker Base und schwacher Säure ist im bezeichneten Grenzfall die freie Säure wesentlich ungespalten, die Base gespalten. Aus den Beziehungen:

$$\frac{C_Z C_H}{C_{ZH}} = K_2 \qquad \text{und} \qquad C_H\ C_{OH} = K$$

erhält man dann:

$$\frac{C_{OH}\ C_{ZH}}{C_Z} = \frac{K}{K_2},$$

worin C_{OH} der gespaltenen, also annähernd der freien Base und ebenso C_{ZH} der freien Säure, dieser ungespalten, entspricht; C_Z ist die Säuremenge, welche nicht im freien Zustande befindlich, also als Salz vorhanden ist, mit anderen Worten die Salzmenge.

Die schon früher erhaltene Beziehung (S. 124)

$$\frac{C_{Base}\ C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

ist also zurückgewonnen, unter nunmehriger Hinzufügung der Berechenbarkeit der betreffenden Konstante als Quotient der Disso-

[1]) Die Bestimmungen z. B. bei Anilinacetat (Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16) sind indes dieser Auffassung nicht günstig

Digitized by Google

ciationskonstanten von Wasser und Säure. Die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung läfst sich prüfen.

Nach Shields'[1]) auf Verseifungsgeschwindigkeit gegründeten Bestimmungen ist die 0,0952 *n* Natriumacetatlösung bei 25° zu 0,008 Proz. hydrolysiert, also:

$$C_{Säure} = C_{Base} = 0{,}00008 \,.\, 0{,}0952$$
$$C_{Salz} = 0{,}0952\ (1 - 0{,}00008) = 0{,}0952,$$

demnach die Konstante der Hydrolyse:

$$\frac{(0{,}00008 \,.\, 0{,}0952)^2}{0{,}0952} = 0{,}00008^2 \,.\, 0{,}0952 = 0{,}61 \,.\, 10^{-9} = \frac{K}{K_2}.$$

Die Dissociationskonstante des Wassers K ist nun $1{,}2 \,.\, 10^{-14}$, die der Essigsäure, alles bei 25°, $K_2 = 1{,}81 \,.\, 10^{-5}$, also:

$$\frac{K}{K_2} = \frac{1{,}2}{1{,}81}\ 10^{-9} = 0{,}66 \,.\, 10^{-9}.$$

Etwas unsicher sind allerdings diese Daten und Berechnungen noch[2]).

Hinzugefügt sei, dafs ganz wie für das Salz einer schwachen Säure in der Beziehung:

$$\frac{C_{Säure}\ C_{Base}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

die betreffende Konstante sich als Quotient der Dissociationskonstanten von Wasser (K) und Säure (K_2) zeigt:

$$\text{Konst.} = \frac{K}{K_2},$$

ebenso für das Salz einer schwachen Base, ein Ammoniaksalz z. B., auf Grund der Beziehungen:

$$\frac{C_M\ C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \text{ und } C_H\ C_{OH} = K$$

erhalten wird:

$$\frac{C_{Base}\ C_{Säure}}{C_{Salz}} = \frac{C_{MOH}\ C_H}{C_M} = \frac{K}{K_3},$$

worin K_3 die Dissociationskonstante der Base ist[3]).

Für Salze wie Anilinacetat (S. 125) mit schwacher Säure und Base schliefslich ist:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 184. — [2]) van Laar, l. c. 12, 747; Morgan, l. c. 17, 530. — [3]) Bredig, l. c. 11, 829; 13, 322.

Digitized by Google

$$\frac{C_M\, C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3, \qquad \frac{C_Z\, C_H}{C_{ZH}} = K_2, \qquad C_H\, C_{OH} = K$$

und demnach:

$$\frac{C_{Base}\; C_{Säure}}{C^2_{Salz}} = \frac{C_{MOH}\; C_{ZH}}{C_M\, C_Z} = \frac{K}{K_3\; K_2}.$$

k. Die Avidität. Die Hydrolyse bildet den Übergang zu einer zweiten Form von Salzzerfall. Die Einwirkung des Wassers ist ja bei der Hydrolyse als die einer sehr schwachen Säure oder Base aufzufassen, welche die schwache Säure oder Base des aufgelösten Salzes zum Teil verdrängt. So schliefst sich denn bei der betreffenden Erscheinung derjenige Fall an, worin dem Salz irgend eine andere Säure oder Base beigefügt wird und eine entsprechende, aber weitergehende Zersetzung eintritt. Wählen wir Säurezusatz, so sind, falls das ursprüngliche Salz als $Z_1 M$ bezeichnet wird, die zugesetzte Säure als $Z_2 H$, in der Lösung zwei Salze vorhanden neben einem Teil der beiden Säuren im freien Zustand und ein Gleichgewicht spielt sich ab entsprechend dem Symbol:

$$Z_1 M + Z_2 H \rightleftarrows Z_2 M + Z_1 H.$$

Wird jedoch die Ionenspaltung mit berücksichtigt, so hängen damit neue Gleichgewichtserscheinungen zusammen, wobei sich die neuen, zur Berechnung notwendigen Beziehungen anschliefsen.

Zur Lösung der hier auftauchenden Probleme lassen sich zwei Wege verfolgen, die in einem bestimmten, etwas vereinfachten, experimentell geprüften Falle zu verfolgen sind.

Wir denken uns z. B. resp. a und b Grammmolekül von zwei schwachen Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$, die also (erste Vereinfachung) Ostwalds Dissociationsgesetz gehorchen; daneben c Grammmolekül einer starken Base MOH, ungenügend zur Sättigung der beiden Säuren. Das Volumen der Gesamtlösung sei V Liter, und, als zweite Vereinfachung, wird angenommen, dafs die gebildeten Salze völlig dissociiert sind. Ohne Berücksichtigung der Dissociation haben wir dann:

x	Grammmolekül des Salzes	$Z_1 M$
$c - x$	„ „ „	$Z_2 M$
$a - x$	„ der Säure	$Z_1 H$
$b - c + x$	„ „ „	$Z_2 H$

Digitized by Google

Bei Berücksichtigung der Ionenspaltung haben wir in der Lösung anzunehmen:

Verbindungen . . . . . $Z_1 H$ und $Z_2 H$
Ionen . . . . . Z_1, Z_2, M und H,

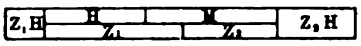
deren Mengenverhältnisse durch folgende Beziehungen festgelegt sind:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1, \quad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2, \quad C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = \frac{a}{V},$$

$$C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = \frac{b}{V}, \quad C_{Z_1} + C_{Z_2} = C_M + C_H = \frac{c}{V} + C_H,$$

also sechs Gleichungen, welche die Berechnung der sechs Unbekannten erlauben und die damit zusammenhängenden Eigenschaften der Lösung. Die Inversionsgeschwindigkeit z. B. ist aus C_H berechenbar; die Leitfähigkeit aus C_H, C_M, C_{Z_1} und C_{Z_2}; der Gefrierpunkt aus der Summe sämtlicher Konzentrationen.

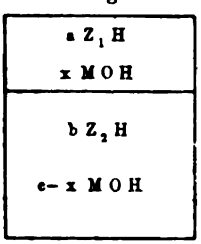
Fig. 46.



Schliefslich läfst sich durch eine Figur 46 die Zusammensetzung der Lösung verbildlichen, worin wieder die Gleichheit der Summe von negativen und positiven Ionen zum Ausdruck kommt. Bei einer derartigen Behandlungsweise fehlt aber jeder Einblick, der sich den üblichen Auffassungen anschliefst, wonach die Lösung als eine solche aufzufassen ist, welche die beiden Säuren zum Teil frei, zum Teil als Salz enthält.

Die zweite Behandlungsweise des betreffenden Problems füllt diese Lücke aus. Die Lösung wird in zwei Teilen mit resp. Volumen V_1 und V_2 getrennt gedacht; einerseits befindet sich die Säure $Z_1 H$, anderseits $Z_2 H$ und jetzt wird die Base MOH derart über beide verteilt, dafs zwei sogenannte isohydrische Lösungen entstehen, Lösungen also, worin die Wasserstoffionenkonzentration C_H die gleiche ist. Nach S. 116 ändert sich dann beim Zusammengiefsen der Lösungen das bestehende Gleichgewicht nicht und die Base bleibt also nach Mischung über die beiden Säuren verteilt wie sie es vor der Mischung war.

Fig. 47.



Digitized by Google

Wir haben jetzt folgende Beziehungen:

in V_1 sind vorhanden: $x\,M\,Z_1$ als M und Z_1, $(a-x)\,Z_1\,H$, wovon $V_1\,C_H$ als H und Z_1, also

$$C_H\,\frac{V_1\,C_H+x}{V_1} : \frac{a-x-V_1\,C_H}{V_1} = \frac{C_H\,(V_1\,C_H+x)}{a-x-V_1\,C_H} = K_1,$$

in V_2 sind vorhanden: $(c-x)\,M\,Z_2$ als M und Z_2, $(b-c+x)\,Z_2\,H$, wovon $V_1\,C_H$ als H und Z_2, also

$$\frac{C_H(V_2\,C_H+c-x)}{b-c+x-V_2\,C_H} = K_2$$

und

$$K_1 : K_2 = \frac{V_1\,C_H+x}{a-x-V_1\,C_H} : \frac{V_2\,C_H+c-x}{b-c+x-V_2\,C_H},$$

was sich, falls die gespaltenen Mengen $V_1\,C_H$ und $V_2\,C_H$ gering sind, vereinfacht zu:

$$K_1 : K_2 = \frac{x}{a-x} : \frac{c-x}{b-c+x},$$

oder, indem x = Salz $Z_1\,M$, $a-x$ = Säure $Z_1\,H$, $c-x$ = Salz $Z_2\,M$, $b-c+x$ = Säure $Z_2\,H$

$$\frac{\text{Salz } Z_1\,M \times \text{Säure } Z_2\,H}{\text{Salz } Z_2\,M \times \text{Säure } Z_1\,H} = \frac{K_1}{K_2} = \text{Konst.},$$

was der Guldberg und Waageschen Auffassung entspricht, unter Hinzufügung, dafs die Konstante als Quotient der Dissociationskonstanten beider Säuren sich berechnen läfst.

Haben wir schliefslich die einfachen Mengenverhältnisse, wie sie in Untersuchung kommen, falls die beiden Säuren und die Base in molekularem Verhältnis zusammengebracht sind, so wird:

$$a = b = c = 1 \text{ und } K_1 : K_2 = x^2 : (1-x)^2,$$

mit anderen Worten das Teilungsverhältnis der Base zwischen den beiden Säuren $Z_1\,H$ und $Z_2\,H$ $(x : 1-x)$ ist gleich der Quadratwurzel vom Quotienten der resp. Dissociationskonstanten $(\sqrt{K_1} : \sqrt{K_2})$, und so wird für die sogenannte Avidität der Säuren diese Funktion der betreffenden Konstanten das Mafs.

Es sei bemerkt, dafs sich diese Beziehung auch sofort aus den Grundgleichungen

$$\frac{C_{Z_1}\,C_H}{C_{Z_1\,H}} = K_1 \text{ und } \frac{C_{Z_2}\,C_H}{C_{Z_2\,H}} = K_2$$

Digitized by Google

erhalten läfst, ohne auf isohydrische Lösungen zurückzugreifen. Vernachlässigt man, wie gethan, die Wasserstoffionen, der ungespaltenen Säuremenge gegenüber, so ist:

$$C_{Z_1} = \text{Salz } Z_1 M, \quad C_{Z_1 H} = \text{Säure } Z_1 H, \quad C_{Z_2} = \text{Salz } Z_2 M,$$
$$C_{Z_2 H} = \text{Säure } Z_2 H$$

und der Quotient der beiden obigen Gleichungen wird unmittelbar:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\text{Salz } Z_1 M \times \text{Säure } Z_2 H}{\text{Salz } Z_2 M \times \text{Säure } Z_1 H}.$$

Diese Schlufsfolgerung läfst sich u. A. an den volumchemischen Aviditätsbestimmungen[1]) prüfen. Die nachfolgenden Daten seien dazu vorgeführt an der Hand eines bestimmten Beispiels, wodurch die Methode erläutert wird. Dieselbe stützt sich auf Bestimmungen des specifischen Gewichtes und ergab als Volumen eines Kilogramms einer jeden der nachfolgenden Lösungen bei 25°:

Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
„ „ „ „ NO_3H . . .	966,623 „
Summe	1917,291 ccm
gefunden	1937,337 „
also Volumzunahme bei Salzbildung	20,046 ccm
Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
„ „ „ „ $CHCl_2.CO_2H$	947,377 „
Summe	1898,045 ccm
gefunden	1910,991 „
also Volumzunahme bei Salzbildung	12,946 ccm

Völlige Umwandlung von Salpetersäure und dichloressigsaurem Kali in Salpeter und Dichloressigsäure entspricht also einer Volumzunahme von 20,046 — 12,946 = 7,1; die wirklich eintretende Volumänderung ergab sich aus einer dritten Bestimmung:

2 kg Lösung, enthaltend ein Grammmol. $CHCl_2.CO_2K$	1910,991 ccm
1 kg „ „ „ „ NO_3H . . .	966,623 „
	2877,614 ccm
nach Mischung gefunden	2883,285 „
Volumzunahme	5,671 ccm

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 16, 396.

Digitized by Google

Also hat sich $\frac{5{,}671}{7{,}1} = 0{,}8$ von der Gesamtmenge umgewandelt, entsprechend der Gleichung:

$$CHCl_2 . CO_2K + NO_3H = 0{,}2\,(CHCl_2 . CO_2K + NO_3H) + 0{,}8\,(NO_3K + CHCl_2 . CO_2H),$$

das Teilungsverhältnis, die relative Avidität, ist also:

Salpetersäure: Dichloressigsäure $= 0{,}8 : 0{,}2 = 4 : 1$.

In der folgenden Tabelle[1]) sind die den ersteren beiden Säuren zufallenden Baseanteile x (was also oben 0,8 ist) zusammengestellt mit den dafür aus der Beziehung $x : 1 - x = \sqrt{K_1} : \sqrt{K_2}$ berechneten Werten, worin $K_1 = 0{,}0214$:

		K_2	x gefunden	x berechnet
Ameisensäure:	Milchsäure . . .	0,0138	0,54	0,56
„	Essigsäure . . .	0,018	0,76	0,75
„	Buttersäure . . .	0,00149	0,8	0,79
„	Isobuttersäure .	0,00144	0,81	0,79
„	Propionsäure . .	0,00134	0,79	0,8

1. Der doppelte Umtausch. Werden zwei Salze ohne gemeinschaftliches Ion, z. B. NaCl und NO_3K, zusammen in Lösung gegeben, so kann bekanntlich eine Umwandlung vor sich gehen, die als doppelter Umtausch bezeichnet wird und nach gewöhnlicher Auffassung zu einem Gleichgewicht der folgenden Form führt:

$$NaCl + NO_3K \rightleftarrows KCl + NO_3Na.$$

Bringt man die Annahme von Ionenspaltung mit hinein, so ist zunächst der einfachste Fall von ziemlich totaler Spaltung zu betrachten. Es handelt sich dann um Salze von starken Säuren und Basen wie im obigen Beispiel, und Umtausch findet nicht statt, vielmehr enthält die Lösung die Ionen, die schon von vornherein in jeder der betreffenden ungemischten Salzlösungen vorhanden waren: $(\overset{+}{Na})$, $(\overline{Cl})$, $(\overset{+}{K})$ und $(\overline{NO_3})$.

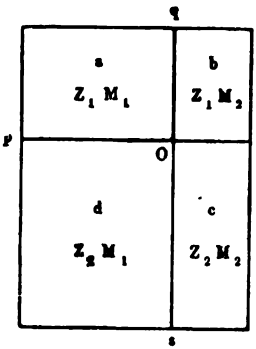
Sind entweder Säure oder Base schwach, so hat man mit Salzen zu thun, wovon die Dissociationsverhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt sind, und dies wird erst der Fall, sobald beide, Säure und Base, schwach sind und dem Dissociationsgesetz

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 14.

Digitized by Google

gehorchen. Dies ist dann mit dem Salze nach S. 128 auch der Fall und so kann mit Arrhenius[1]) der Satz der isohydrischen Lösungen weiter durchgeführt werden. Die mögliche hydrolytische Dissociation bleibe dabei unberücksichtigt.

Fig. 48.



Wir denken uns die gemischte Salzlösung entstanden aus den vier Lösungen der resp. Salze $Z_1 M_1$, $Z_1 M_2$, $Z_2 M_2$, $Z_2 M_1$ in derartiger Menge und Verdünnung, dafs bei der Mischung keine Gleichgewichtsverschiebung erfolgt. Dazu sind einerseits die Volumina a, b, c und d derart zu wählen, dafs $a c = b d$, was der Fall ist in der Figur 48, indem $a = Op \times Oq$, $c = Or \times Os$, $b = Oq \times Or$, $d = Op \times Os$.

Die zweite Bedingung, dafs beim Zusammengiefsen der vier Lösungen keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt, ist, wie schon früher gezeigt (S. 116), dafs die Ionenkonzentrationen gleich sind, also:

$$C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2} = C.$$

Zur Prüfung dieses Satzes seien die ungespaltenen Mengen in a, b, c und d resp. durch x, y, z und v vorgestellt. In a ist dann, neben $x Z_1 M_1$, $a C Z_1$ und $a C M_1$, also:

$$\frac{x}{a C^2} = k_a \quad \text{oder} \quad x = k_a a C^2.$$

Bleibt nach Zusammengiefsen alles ungeändert, so ist:

die Konzentration von $Z_1 M_1$ geworden $\frac{x}{a+b+c+d}$ statt $\frac{x}{a}$

„ „ „ M_1 ist jetzt $C \frac{a+d}{a+b+c+d}$

„ „ „ Z_1 ist jetzt $C \frac{a+b}{a+b+c+d}$.

Damit ist aber die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{x}{a+b+c+d} = k_a C^2 \frac{(a+d)(a+b)}{(a+b+c+d)^2}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem 2, 293.

Digitized by Google

erfüllt, denn

$$(a+d)(a+b) = a^2 + ab + ad + db = a^2 + ab + ad + ac = a(a+b+c+d)$$

macht diese Beziehung zu $x = k_a a C^2$, welche ja erfüllt ist.

Nun läſst sich aber aus den zwei Bedingungen für Isohydrie

$$ac = bd \text{ und } C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2}$$

eine Schluſsfolgerung herleiten, die einer einfachen physikalischen Deutung fähig ist:

$$(a\,C_{Z_1})\,(c\,C_{M_2}) = (b\,C_{Z_1})\,(d\,C_{M_1}),$$

worin

$a\,C_{Z_1}$	der	gespaltene	Teil	des	Salzes	$Z_1\,M_1$
$c\,C_{M_2}$	„	„	„	„	„	$Z_2\,M_2$
$b\,C_{Z_1}$	„	„	„	„	„	$Z_1\,M_2$
$d\,C_{M_1}$	„	„	„	„	„	$Z_2\,M_1$

also Gleichheit in den Produkten der gespaltenen Teile reziproker Salzpaare.

2. Einfluſs der Temperatur auf das homogene Gleichgewicht.

a. Die Gase, theoretisch erörtert. Als einfaches Resultat bezüglich des Einflusses der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht wird bei Anwendung der Thermodynamik erhalten, daſs nur die Konstante, welche die oben erwähnten Gleichgewichtserscheinungen bei bestimmter Temperatur beherrschte, von Temperaturänderung beeinflufst wird. Wählt man dabei für die Verhältnisse bei bestimmter Temperatur den früheren Ausdruck, worin jetzt jedoch natürliche Logarithmen auftreten:

$$\Sigma\, nl.C = k$$

(die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ), so erhält das Temperaturgesetz die folgende Form:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2},$$

worin q die innere Wärme[1]), welche entwickelt wird, falls die

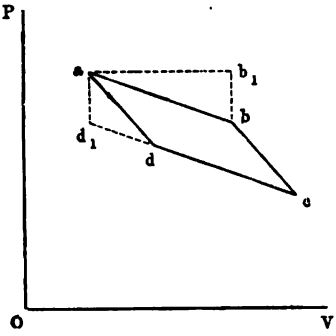
[1]) Also die Wärme, welche entwickelt wird ohne äufsere Arbeitsleistung, mit anderen Worten, falls die Umwandlung sich bei konstantem Volumen vollzieht.

Digitized by Google

kilogrammmolekulare Menge des zweiten Systems sich in das erste verwandelt.

Zur Ableitung der betreffenden Beziehung müssen wir den S. 11 behandelten Kreisprozefs, der sich auf den einfachen Fall bezog, dafs die isothermische Verwandlung ohne Druckänderung vor sich ging, für einen etwas allgemeineren Fall umändern. Wieder haben wir die vier bekannten reversibelen Umwandlungen wie dort, die den Kreisprozefs, entsprechend $abcd$ der Figur 49, umschliefsen. Wieder entspricht der Inhalt dieses Vierecks der geleisteten Arbeit in Kilogrammmetern, deren Gröfse nach dem zweiten Satz der Thermodynamik gleich der in der ersten isothermischen Verwandlung ab mitgeteilten Wärme entspricht, multipliziert mit $\frac{d.T}{T}$.

Fig. 49.



Der in Rede stehende Inhalt ist:

$$ab_1 \times ad_1,$$

worin

$$ab_1 = d.V$$

und ad_1 die eine Temperaturabnahme $d.T$ bei konstantem Volumen begleitende Druckabnahme, also

$$ad_1 = \left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T.$$

Stellen wir schliefslich die Wärme, welche bei konstanter Temperatur T mitgeteilt werden mufs, um eine Volumvergröfserung $d.V$ zu bewirken, vor durch:

$$\left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.v}\right)_T d.V,$$

so ist

$$ab_1 \times ad_1 = \left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T\, d.V$$

in Kilogrammmetern, also:

$$A\left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T\, d.V$$

Digitized by Google

in Kalorieen, wonach:

$$A\left(\frac{\delta . P}{\delta . T}\right)_V d.T\, d.V = \left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T d.V\, \frac{d.T}{T}$$

oder

$$A\left(\frac{\delta . P}{\delta . T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Denken wir uns jetzt eine Umwandlung in ganz allgemeiner Form:

$n_1' M_1' + n_1'' M_1'' +$ u. s. w. $= n_2' M_2' + n_2'' M_2'' +$ u. s. w.,

worin n die Molekülzahlen, M die Molekülformeln vorstellen resp. n_1 und M_1 beim ersten, n_2 und M_2 beim zweiten System. Sind beim Gleichgewicht von der kilogrammmolekularen Menge des ersten Systems x umgewandelt, also $1-x$ noch vorhanden, so ist für jedes Kilogrammmolekül (S. 13):

$$A p V = 2 T,$$

worin p der Partialdruck, also für die Gesamtheit:

$$A P V = 2 [n_1 (1 - x) + n_2 x] T, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

worin P der Totaldruck, während:

$$n_1 = n_1' + n_1'' +$$ u. s. w., $$n_2 = n_2' + n_2'' +$$ u. s. w.

Eine dritte Überlegung bringt $\left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T d.V$ in Beziehung zur Wärme q, welche ohne Arbeitsleistung entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge des ersten Systems sich aus dem zweiten bildet. Zunächst ist dann von $\left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T d.V$ die der äuſseren Arbeit entsprechende Wärmemenge $A P\, d.V$ abzuziehen und diese Differenz entspricht dann q für die Menge $\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T d.V$, welche sich bei der Volumvermehrung $d.V$ umwandelt, also:

$$q\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T d.V = \left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T d.V - A P d.V$$

oder

$$q\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T = \left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T - A P. \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Die Beziehung zwischen x und V wird schliefslich gegeben durch die Gleichung:

$$\Sigma n l . C = k,$$

Digitized by Google

welche zu:

$$\Sigma n_2 l \frac{1-x}{V} - \Sigma n_1 l \frac{x}{V} = k \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

wird.

Substituieren wir jetzt, nach (2)

$$A \left(\frac{\delta . P}{\delta . T}\right)_V = \frac{2}{V} [n_1 (1-x) + n_2 x] + \frac{2T}{V} (n_2 - n_1) \left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V$$

und nach (3)

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T = \frac{q}{T} \left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T + \frac{AP}{T}$$

$$= \frac{q}{T} \left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T + \frac{2}{V} [n_1 (1-x) + n_2 x],$$

in die Grundgleichung (1), so entsteht

$$\frac{2T}{V} (n_2 - n_1) \left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V = \frac{q}{T} \left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T,$$

worin nach (4), falls es sich um natürliche Logarithmen handelt:

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x}\right) \left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V = \frac{d . k}{d . T} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x}\right) \left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T = \frac{n_2 - n_1}{V},$$

also:

$$\frac{d . k}{d . T} = \frac{q}{2 T^2}.$$

b. Die Gase. Anwendungen. Das Stickstoffperoxyd. Zur Anwendung der obigen Gleichung sei die schon früher (S. 105) behandelte Gleichgewichtserscheinung in Stickstoffperoxyd gewählt, welche sich entsprechend dem Symbol

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

abspielt.

Es entspricht dann q der Wärmemenge, welche entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge, also 92 kg N_2O_4 sich aus $2NO_2$ bildet ohne gleichzeitige Arbeitsleistung; andrerseits ist k gegeben durch:

$$\Sigma n l . C = k,$$

worin die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ zu nehmen sind. Danach ist:

$$k = 2l . C_{NO_2} - l . C_{N_2O_4} = 2l \cdot \frac{x}{V} - l \cdot \frac{1-x}{V} = l \frac{x^2}{V(1-x)},$$

worin x die in NO_2 umgewandelte Menge ist.

Digitized by Google

Integrieren wir die Gleichung, unter Vernachlässigung der geringen Änderung von q mit der Temperatur, so entsteht:

$$k_1 - k_2 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

oder

$$\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = l\,\frac{x_1^2\,(1-x_2)\,V_2}{x_2^2\,(1-x_1)\,V_1}.$$

Der in NO_2 umgewandelte Teil x berechnet sich, nach S. 107 aus der auf Luft bezogenen Dichte D vermittelst der Beziehung:

$$x = \frac{3{,}179}{D} - 1,$$

während V sich aus der Formel:

$$APV = 2\,(1 + x)\,T$$

ergiebt, und indem in den anzuführenden Versuchen bei konstantem (atmosphärischem) Druck gearbeitet wurde, wird:

$$V_2 : V_1 = (1 + x_2)\,T_2 : (1 + x_1)\,T_1.$$

Entsprechend ist:

$$\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = l\,\frac{x_1^2\,(1-x_2^2)\,T_2}{x_2^2\,(1-x_1^2)\,T_1}.$$

Folgende Tabelle enthält die nötigen Versuchsdaten zur Berechnung von q[1]):

$T = 273 + 26{,}7$	$D = 2{,}65$	$x = 0{,}1996$	$q = 12900.$
$111{,}3$	$1{,}65$	$0{,}9267$	

Die Prüfung der gefundenen Beziehung wird durchgeführt, indem der daraus berechnete q-Wert mit dem kalorimetrisch erhaltenen verglichen wird. Annähernd läſst sich letzterer aus den Versuchen von Berthelot und Ogier[2]) ableiten, wobei die specifische Wärme des Stickstoffperoxyds bei Atmosphärendruck zwischen 27° und 150° bestimmt wurde. In diesem Temperaturintervall werden von 92 kg 12620 Kalorieen absorbiert.

Diese Wärmemenge setzt sich aus drei Teilen α, β und γ zusammen, entsprechend drei durch dieselbe bewirkten Änderungen:

α) Erhöhung der Temperatur von 27° auf 150°. Die dazu angewandte Wärmemenge läſst sich auch aus der specifischen Wärme

---

[1]) Deville und Troost, Compt. rend. 64, 237. — [2]) Bull. de la soc. chim. 37, 435.

Digitized by Google

des Stickstoffperoxyds bei hohen Temperaturen (16,86 pro 92 kg) berechnen, da dann zur Dissociation keine Wärme angewandt wird; also:

$$\alpha = 16{,}86\ (150 - 27) = 2074.$$

β) Volumvermehrung, welche die Abspaltung in NO_2 begleitet und eine Wärmemenge in äuſsere Arbeit verwandelt, entsprechend:

$$\beta = (x_2 - x_1)\ 2\ T = 577.$$

γ) Umwandlung von $x_2 - x_1$ Kilogrammmolekül N_2O_4 in NO_2, entsprechend also:

$$q\ (x_2 - x_1) = 12620 - (2074 + 577),$$

wonach $q = 12500$ gefunden wird, in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert 12900.

c. Die Lösungen von Nichtelektrolyten. Die Esterifikation. Zunächst sei bemerkt, daſs die Grundgleichungen:

$$\Sigma n l.\, C = k \text{ und } \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

welche bei verdünnten Gasen Anwendung finden, für Flüssigkeiten ebenfalls Gültigkeit besitzen. Die erste der beiden Gleichungen wurde schon S. 107 entwickelt und die zweite läſst sich in entsprechender Weise wie auf S. 137 für Lösungen von Nichtelektrolyten erhalten, falls statt Gasdruck der osmotische Druck bei der Beweisführung benutzt wird und die entsprechenden Gesetze des osmotischen Druckes zur Anwendung kommen.

Zur Prüfung läſst sich wiederum q aus der Gleichgewichtsverschiebung und aus der kalorimetrischen Beobachtung bestimmen und es sei hier diesbezüglich auf eine eigentümliche Schluſsfolgerung der Theorie hingewiesen, die sich auch beim Studium des Esterifikationsgleichgewichts bestätigt fand. Nach kalorimetrischen Beobachtungen[1]) ist die Esterifikation:

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O$$

nicht von nennenswerter Wärmetönung begleitet; also

$$q = 0.$$

[1]) Bull. de la soc. chim. 31, 352.

Digitized by Google

Dementsprechend ist auch $\frac{d.k}{d.T} = 0$, d. h. das Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung nicht verschoben und so stellte sich auch heraus, daſs, während bei 10° 65,2 Proz. in Ester umgewandelt wird beim Ausgehen von Essigsäure und Aethylalkohol in äquivalenter Menge, bei 220° dieselbe Grenze (66,5 Proz.) besteht [1]).

d. Die Lösungen von Halbelektrolyten. Bei den schwachen Basen und Säuren erlaubt die Anwendbarkeit des Ostwaldschen Dissociationsgesetzes das Ansetzen der thermodynamischen Formel:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}.$$

Entsprechend dem Gleichgewichtssymbol für Essigsäure z. B.:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows (\dot{H}) + (C_2\bar{H}_3O_2)$$

wird die Formel

$$k = \Sigma n l . C$$

zu $$k = l . C_H + l . C_{C_2H_3O_2} - l . C_{C_2H_4O_2}.$$

Ist das Grammmolekül in V Litern enthalten, so wird:

$$C_H = C_{C_2H_3O_2} = \frac{\mu}{V\mu_\infty} \quad \text{und} \quad C_{C_2H_4O_2} = \frac{1}{V}\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$$

(μ die molekulare Leitfähigkeit der Säurelösung; μ_∞ deren Endwert bei unendlicher Verdünnung S. 113) und

$$k = l\frac{\mu^2}{\mu_\infty V(\mu_\infty - \mu)} = l . K.$$

Der unter dem Logarithmenzeichen befindliche K-Wert, dessen Konstanz bei gegebener Temperatur schon früher gezeigt wurde (S. 113), stellte sich bei 10° und 40° im Mittel heraus, wie die folgende Tabelle angiebt [2]). Daraus sind dann die q-Werte berechnet nach:

---

[1]) Berthelot, Essai de micanique chimique 2, 73. — [2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 96; 9, 339; Jahn, l. c. 16, 72; Euler, l. c. 21, 257; Baur, l. c. 23, 409.

Digitized by Google

$$q\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=2l.\frac{K_2}{K_1}$$

Säure	K_1 (10°)	K_2 (40°)	q
Essigsäure	0,0000179	0,0000187	257
Propionsäure	0,0000138	0,0000141	126
Buttersäure	0,0000166	0,0000162	— 144

Hier entspricht also q der Wärme, welche sich ohne Arbeitsleistung entwickelt, falls das Kilogrammmolekül der Säure sich in verdünnter Lösung bei etwa $25^0 = \frac{10+40}{2}$ aus den Ionen bildet.

Kalorimetrisch bestimmt sich dieser Wert als Differenz zwischen den Neutralisationswärmen N_1 und N_2 von verdünnter Salpeter- und z. B. Essigsäure mit einer verdünnten starken Base. Dann haben wir:

$$NO_3H + NaOH = NO_3Na + H_2O \ldots\ldots N_1$$
$$C_2H_4O_2 + NaOH = C_2H_3NaO_2 + H_2O \ldots\ldots N_2$$

und, berücksichtigend, daſs Salpetersäure und die Natriumsalze ziemlich vollständig, Essigsäure dagegen kaum gespalten ist in einer Lösung, wie sie Thomsen bei seinen kalorimetrischen Versuchen anwandte (1 Grammmolekül Säure resp. Base in 200 Grammmolekül Wasser), gestalten sich die obigen Ausdrücke folgenderweise um:

$$H + OH = H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots N_1$$
$$C_2H_4O_2 + OH = C_2H_3O + H_2O \ldots\ldots\ldots N_2$$
$$\text{Differenz } H + C_2H_3O_2 = C_2H_4O_2 \ldots\ldots\ldots N_1 - N_2 = q$$

Entsprechend obigem Befunde für q sind auch diese $N_1 - N_2$-Werte sehr klein:

Essigsäure . . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13400 = 280$
Propionsäure . . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13480 = 200$
Buttersäure . . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13800 = -120$

und haben bei Essig- und Propionsäure den entsprechenden positiven, bei Buttersäure den negativen Wert.

B. Das heterogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Anwesenheit von Gasen. Die Gleichung, welche als Grundlage bei Behandlung des homogenen Gleichgewichts diente:

$$\Sigma nl.C = k$$

Digitized by Google

läfst sich auch auf das heterogene Gleichgewicht anwenden, wobei also neben (verdünnten) Gasen, z. B. feste Körper auftreten, wie beim Gleichgewicht zwischen Eisen, Wasserdampf, Eisenoxydul und Wasserstoff, entsprechend dem Symbol:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2,$$

sogar ist hier eine Vereinfachung dadurch möglich, dafs die fest anwesenden Körper nicht unter $\Sigma n l . C$ vertreten zu sein brauchen.

Die Zulässigkeit dieser Abänderung geht daraus hervor, dafs die Konzentration des betreffenden fest vorhandenen Körpers im Gasgemisch, worin sich das Gleichgewicht abspielt, einen der Sättigung resp. Maximaltension entsprechenden Wert besitzt und deshalb das darauf bezügliche Glied $n l . C$ ohnehin als konstant in der obigen Gleichung (S. 143) nach rechts gebracht werden kann. Ohne die hierbei notwendige Annahme einer Maximaltension läfst sich jedoch die abgeänderte Gleichgewichtsbedingung ebenfalls erhalten, indem man den früher (S. 100) beschriebenen Kreisprozefs durchführt, sich dann aber in den Abteilungen A und B der Fig. 44 ein Überschufs von Fe und FeO, resp. der festen Körper, denkt. Was davon dann im einen Sinne in A umgewandelt wird, bildet sich in B durch Umwandlung im entgegengesetzten Sinne wieder zurück.

Bei Anwendung der obigen Grundgleichung sei zunächst auf eine allgemeine Schlufsfolgerung hingewiesen und zwar dafs, falls als Gas oder Dampf nur ein einziger Körper vorhanden ist, der in festem Zustande fehlt, dessen Konzentration bei gegebener Temperatur konstant sein mufs, also auch die Tension. Die Erscheinung schliefst sich also in diesen Fällen, durch das Auftreten einer Maximaltension, bei der einfachen Verdampfung an. Dahin gehört z. B. das Auftreten einer Maximaltension bei teilweisem Zerfall von Calciumcarbonat:

$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

wobei nur Kohlensäure in nicht kondensiertem Zustande vorhanden ist. Ebenso die früher (S. 51) behandelte Maximaltension von Hydraten, wobei nur Wasserdampf in diesem Falle verkehrt.

Digitized by Google

Sind im gasförmigen Teil mehrere Gase oder Dämpfe vorhanden, die nicht auch kondensiert auftreten, so führt die Grundgleichung zu einer die resp. Konzentrationen verbindenden Beziehung, die z. B. im obigen Fall der teilweisen Eisenoxydation sich auf:

$$l.C_{H_2} - l.C_{H_2O} = k \quad \text{oder} \quad P_{H_2} : P_{H_2O} = \text{Konst.}$$

herausstellt, wonach also das Verhältnis zwischen Partialdruck von Wasserstoff und Wasserdampf ein konstantes ist, was auch aus folgenden Daten hervorgeht:

Temperatur 200° [1])

Druck des Wasserstoffs (P_{H_2})	Druck des Wasserdampfs (P_{H_2O})	$P_{H_2} : P_{H_2O}$
95,9 Mill.	4,6 Mill.	20,8
195,3 „	9,7 „	20,1

Entsprechend stellte sich beim Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbonat einerseits, Kohlensäure und Ammoniak anderseits [2]), letztere in wechselndem, durch absichtlichen Zusatz erhaltenem Mengenverhältnisse heraus.

$$P_{CO_2} P^2_{NH_3} = \text{Konst.}$$

wie sich aus dem Gleichgewichtssymbol:

$$CO_2N_2H_6 \rightleftarrows CO_2 + 2NH_3$$

und der obigen Bedingung ableiten läfst.

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten. Da kaum Anwendungen auf diesem Gebiete aufzuweisen sind, genügt es, auf die zu erwartenden Gesetzmäfsigkeiten kurz hinzuweisen, was leicht durchführbar ist, da die Grundgleichung:

$$\Sigma nl.C = k$$

auch anwendbar ist, falls eine verdünnte Lösung in Berührung mit eventuell teilweise darin gelösten einheitlichen Körpern vorhanden gedacht wird. Die Ableitung läfst sich ganz nach S. 100 durchführen, unter Rücksicht auf die oben wegen der fest vorhandenen Substanz zu treffende Abänderung. Die darauf bezüglichen Konzentrationen verschwinden dann aus der Grund-

[1]) Debray, Compt. rend. 88, 1341. — [2]) Horstmann, Ann. d. Chem. und Pharm. 187.

Digitized by Google

gleichung, die somit schliefslich nur diejenigen Körper umfafst, die ausschliefslich in gelöstem Zustande vorhanden sind.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten. Wie S. 114 erörtert, führt Zusatz eines Halbelektrolyten, z. B. Essigsäure in einer Lösung eines zweiten Halbelektrolyten, z. B. Ameisensäure, eine Gleichgewichtsverschiebung herbei, indem die Menge des mit der Ameisensäure Gleichgewicht haltenden H-Ions durch von der Essigsäure abgespaltene H-Ionen vermehrt wird. Die betreffende Verschiebung läfst sich aus Ostwalds Verdünnungsgesetz berechnen und wurde auch experimentell zurückgefunden. Ein ähnlicher Fall bietet sich in einer mehr handgreiflichen Weise, falls eine der beiden Säuren bis zur Sättigung vorhanden ist, indem dann die betreffende Gleichgewichtsverschiebung sich durch ein thatsächliches Ausfallen kundgiebt. Rechnerisch verfolgen läfst sich die Erscheinung wieder bei genügend verdünnter Lösung, wozu also die bis zur Sättigung vorhandene Säure eine ziemlich wenig lösliche sein mufs, z. B. α-Bromisozimmtsäure [1]). Deren Löslichkeit (in Grammmolekülen pro Liter) zeigte sich bei 25° herabgedrückt, z. B. durch (ebenfalls der Menge nach in Grammmolekülen pro Liter ausgedrückte) Oxanilsäure, wie folgende Tabelle angiebt:

Zusatz (A)	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet (C)
0	0,0176	—
0,0272	0,014	0,0136
0,0524	0,0129	0,012

Die entsprechende Gleichgewichtsverschiebung ist durch folgende Gleichung gegeben:

Die Dissociationskonstante der Bromisozimmtsäure ist 0,0144, also ist in der gesättigten Lösung ungespalten vorhanden ein Anteil, der sich als $1 - x$ aus der folgenden Gleichung ergiebt:

$$\frac{(0{,}0176\,x)^2}{0{,}0176(1-x)} = \frac{0{,}0176\,x^2}{1-x} = 0{,}0144 \qquad 1-x = 0{,}416.$$

Diese Menge, in Grammmolekülen pro Liter $0{,}0176 \cdot 0{,}416 = 0{,}00732$, entspricht Sättigung an ungespaltener Säure und bleibt auch

[1]) Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 245.

Digitized by Google

nach Zusatz von Oxanilsäure vorhanden, während nur der gespaltene Teil sich ändert.

Setzen wir also die Gesamtkonzentration C, so sind in Lösung

α-Bromisozimmtsäureionen	$C - 0{,}00732$
H-Ionen	$C - 0{,}00732$,

die Gesamtoxanilsäure sei A, wovon a gespalten, also:

ungespaltene Oxanilsäure . . .	$A - a$
Oxanilsäureionen	a
H-Ionen	a.

Obige Gleichung wird dann bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren:

$$\frac{(C - 0{,}00732)(C - 0{,}00732 + a)}{0{,}00732} = 0{,}0144$$

oder $(C - 0{,}00732)(C - 0{,}00732 + a) = 0{,}0_5 1054$,

zweitens, da die Dissociationskonstante der Oxanilsäure 0,0118 ist:

$$a(C - 0{,}00732 + a) = 0{,}0118(A - a).$$

Aus beiden Gleichungen, worin A bekannt ist, C und a unbekannt sind, läfst sich C berechnen und ist in die obige dritte Kolumne eingefügt.

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten. Hat man mit Lösungen von Elektrolyten zu thun, von elektrolytisch dissociierten Körpern also, wobei das Dissociationsgesetz noch nicht aufgeklärt ist, was bei Salzen, starken Säuren und Basen der Fall ist, so ist eine erschöpfende Behandlung nur möglich falls totale Spaltung in Ionen vorliegt; diese Ionen sind dann in den betreffenden Gleichungen als Moleküle zu betrachten und die Grundgleichung:

$$\Sigma n l . C = k$$

anzusetzen, wovon auch nachträglich Anwendungen vorzuführen sind. Ist die Ionenspaltung unvollständig, so lassen sich nur annähernde Rechnungen ausführen, die dennoch erlauben, einen ziemlich zutreffenden Einblick in die Sachlage zu bekommen.

Eine diesbezügliche Methode, welche aus der Zeit herrührt, worin die elektrolytische Dissociationstheorie sich noch nicht

Digitized by Google

geltend gemacht hatte, ruht auf der folgenden Grundlage. Handelt es sich um einen Elektrolyt, so ist die Beziehung

$$APV = 2T$$

unzutreffend, denn der osmotische Druck hat durch die Spaltung einen abnormal hohen Wert. Obiger Ausdruck ist daher in:

$$APV = 2iT$$

umzuändern, worin i angiebt, um wieviel mal durch die Spaltung sich die Molekülzahl resp. der Druck vermehrt hat. Nach S. 114 ist dieser i-Wert u. A. als Quotient der gefundenen molekularen Erniedrigung t_M und des Normalwerts 18,7 berechenbar:

$$i = \frac{t_M}{18{,}7},$$

sie stellt sich, aus der Leitfähigkeit abgeleitet, heraus als (S. 119):

$$i = 1 + (\alpha - 1)\frac{\mu}{\mu_\infty},$$

wenn α die Ionenzahl, worin das Molekül zerfällt.

Wird nun obige Gleichung ($AVP = 2iT$) in der Herleitung der Beziehung (S. 98)

$$\Sigma nl.C = k,$$

statt $AVP = 2T$ angesetzt, und die Änderung von i mit dem Volumen vernachlässigt, so entsteht:

$$\Sigma nil.C = k.$$

Als Beispiel sei die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter wechselndem Druck (P) der Kohlensäure vorgeführt. In der Lösung handelt es sich dabei wohl um ein Gleichgewicht nach folgendem Symbol:

$$CO_3Ca + CO_3H_2 \rightleftarrows (CO_3H)_2Ca.$$

Wir erwarten also, da für Kohlensäure als undissociiert $i = 1$ ist, für Calciumhydrocarbonat aus Gefrierpunktsbestimmung $i = 2{,}56$ gefunden wurde:

$$l.C_{CO_3H_2} - 2{,}56\,l\,C_{(CO_3H)_2Ca} = k,$$

was zu

$$A = cP^{0{,}39}$$

führt, worin A die gelöste Kalkmenge, entsprechend $C_{(CO_3H)_2Ca}$, P der Druck, entsprechend $C_{CO_3H_2}$ vorstellt, c eine Konstante; mit anderen Worten, die gelöste Kalkmenge ist dem Kohlensäuredruck

Digitized by Google

zur Potenz 0,39 proportional. Auffällig war von Schloesing[1]) dieselbe Form der Funktion mit dem Exponenten 0,37866 gefunden.

Die Ableitung der Formel unter Annahme vom konstanten i-Wert ist jedoch nur für den Grenzfall äufserster Verdünnung unter Annahme völliger Spaltung zulässig, dann wird für Calciumhydrocarbonat, entsprechend den drei Ionen Ca und $2(CO_3H)$, $i = 3$. Es entsteht somit:

$$A = cP^{0,333}$$

Das Nichtzutreffen dieser völligen Spaltung würde im Sinne eines Ansteigens vom Exponenten 0,333 wirken.

2. Einflufs der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht.

a. Anwesenheit von Gasen. Die für das homogene Gleichgewicht abgeleitete Grundgleichung:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

läfst sich auch für das heterogene Gleichgewicht, ganz wie auf S. 137, entwickeln und die Konstante k bezieht sich dann auf den Ausdruck:

$$\Sigma nl.C = k,$$

unter Vernachlässigung der Glieder oder Konzentrationen, welche sich auf die fest vorhandenen Körper beziehen.

Die bis dahin schärfste Prüfung dieser Gleichungen ist wohl für den S. 52 erwähnten Fall der Krystallwassertension geführt. Es handelt sich dabei um ein Salz, $X.H_2O$ (z. B. $Ba_2HPO_4 . 12H_2O$), das in Wasserdampf und Anhydrid oder niederes Hydrat zerfällt und zu einem Gleichgewicht entsprechend folgendem Symbol führt:

$$X.H_2O \rightleftarrows X + H_2O.$$

Die Gleichgewichtsbedingung für konstante Temperatur wird hier einfach:

$$l.C_{H_2O} = k,$$

[1]) Compt. rend. 74, 1552; 75, 70.

Digitized by Google

also konstante Wasserdampfkonzentration oder Druck. Für Einfluſs der Temperatur entsteht demnach die Beziehung:

$$\frac{d.l.C_{H_2O}}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}.$$

Es sei bemerkt, daſs S. 53 diese Gleichung in anderer Form gegeben wurde und zwar als:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q'}{2\,T^2},$$

also Druck statt Konzentration. Dementsprechend ist aber auch q' von q verschieden und entspricht der Wärme, welche beim Freiwerden von 18 kg Wasserdampf aus dem Hydrat bei P und T absorbiert wird, unbeachtet, daſs ein Teil dieser Wärme für eine äuſsere Arbeitsleistung PV verwendet wird, welche die Ausdehnung des verdampfenden Kilogrammmoleküls Wasser bewirkt; q in der ersten Gleichung ist dagegen nur die „reine“, bei der Umwandlung verbrauchte Wärmemenge, und so besteht die Beziehung:

$$q = q' - APV = q' - 2\,T,$$

oder

$$\frac{q' - q}{2\,T^2} = \frac{1}{T}.$$

Das entspricht aber auch der Differenz zwischen

$$\frac{d.l.P}{d.T} \text{ und } \frac{d.l.C}{d.T} \text{ indem}$$

$$APV = 2\,T$$

und also

$$AP = 2\,CT$$

somit

$$l.P - l.C = l.T + l.\frac{2}{A}$$

oder

$$\frac{d.l.P}{d.T} - \frac{d.l.C}{d.T} = \frac{1}{T}.$$

Die S. 53 gegebene Bestätigung der damaligen Formel mit P ist also gleichzeitig ein Beleg für den jetzigen Ausdruck mit C.

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten. Die Grundgleichungen:

$$\Sigma n l.C = k \quad \text{und} \quad \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

Digitized by Google

lassen sich für den Fall geringer Löslichkeit fester oder flüssiger Körper anwenden und bekommen dann die einfache Gestalt:

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

welche S. 29 geprüft wurde.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten. Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation des Wassers[1]). Wie die quantitative Feststellung der Wasserdissociation und die erhaltene Übereinstimmung bei Anwendung ganz verschiedener Methoden (S. 126) für die Theorie der Lösungen von grundlegender Wichtigkeit war, so wurde eine nicht weniger glänzende Bestätigung erzielt, als die obigen Grundgleichungen sich auch für den Einfluſs der Temperatur auf diese elektrolytische Dissociation des Wassers dem Experimentalbefund entsprechend zeigten.

Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht entsprechend dem Symbol:

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (O\overline{H})$$

Die Anwendung der Grundgleichungen:

$$\Sigma nl.C = k \quad \text{und} \quad \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

ergiebt sich bei Betrachtung der folgenden Gröſsen und der dieselben verbindenden Gleichgewichtsbedingungen:

1. $C_H = C_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten flüssigen Wassers,
2. c Konzentration des Wasserdampfes,
3. $c_H = c_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten Wasserdampfes.

Folgende Beziehungen stellen sich dann heraus:

a) Homogenes Gleichgewicht im Wasserdampf zwischen Dampf und Ionen:

$$\frac{d(2lc_H - l.c)}{d.T} = \frac{q_1}{2T^2}.$$

[1]) Kohlrausch und Heyduiller, Sitz.-Ber. der K. preuſs. Akad. d. Wiss., März 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 317.

Digitized by Google

b) Heterogenes Gleichgewicht im Dampf und Wasser zwischen den Ionen:

$$\frac{d(2l.C_H - 2lc_H)}{d.T} = \frac{q_2}{2T^2}.$$

c) Änderung der Wasserdampfkonzentration mit der Temperatur:

$$\frac{d.l.c}{d.T} = \frac{q_3}{2T^2}.$$

Die Summierung der obigen Gleichungen ergiebt:

$$\frac{2d.l.C_H}{d.T} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{2T^2},$$

darin entspricht:

q_1 der Wärme, entwickelt bei der Umwandl. $(\overset{+}{H})_{Dampf} + (O\overset{-}{H})_{Dampf} = H_2O_{Dampf}$

q_2 „ „ „ „ „ „ $(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = (\overset{+}{H})_{Dampf} + (O\overset{-}{H})_{Dampf}$

q_3 „ „ „ „ „ „ $H_2O_{Dampf} = H_2O$

also wird:

$q_1 + q_2 + q_3 = q$ entwickelt bei der Umwandlung $(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = H_2O$.

Demnach ist q die Wärme, entwickelt bei der Bildung von Wasser aus seinen Ionen. Dadurch wird die Grundgleichung zu:

$$\frac{d.l.C_H}{d.T} = \frac{q}{4T^2}.$$

Diese Wärme q ergiebt sich nun aber kalorimetrisch sehr einfach als Neutralisationswärme einer ganz gespaltenen, also starken Säure und Base; in diesem Falle ist z. B.

$$ClH + NaOH = ClNa + H_2O$$

oder

$$(\overset{-}{Cl}) + (\overset{+}{H}) + (\overset{+}{Na}) + (O\overset{-}{H}) = (\overset{-}{Cl}) + (\overset{+}{Na}) + H_2O$$

oder

$$(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = H_2O.$$

Diese Grösse ist nach Thomsen 14247 bei 10° 14 und 13627 bei 24° 6.

Nach den letzten Bestimmungen wurde nun der Dissociationsbetrag, also C_H, in Grammionen pro Liter gefunden auf:

0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
0,35	0,39	0,56	0,8	1,09	1,47	1,93	$2{,}48 \times 10^{-7}$

also ist z. B. bei 26° $1{,}09 \times 10^{-7} \times 18$ Gramm Wasser pro Liter im gespaltenen Zustande vorhanden.

Digitized by Google

Nehmen wir in ersterer Annäherung q als konstant an und benutzen also die integrierte Form:

$$l\frac{C_H'}{C_H''} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_{,,}} - \frac{1}{T_{,}}\right),$$

so ist

q	aus Beobachtung	bei	0°	und	50°	$q_{25} = 13810$
q	„	„	2°	„	42°	$q_{22} = 13850$
q	„	„	10°	„	34°	$q_{22} = 13970$
q	„	„	18°	„	26°	$q_{22} = 13460$

Also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem nach kalorischen und Dissociationsbeobachtungen ermittelten Wert von q.

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten. Einfluſs der Temperatur auf die Löslichkeit von wenig löslichen Salzen[1]). Handelt es sich also um Elektrolyten, bei unbekannten Dissociationsverhältnissen, dann läſst sich die S. 149 angeführte Gleichung:

$$\Sigma nil.C = k$$

in Verbindung mit

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

nur benutzen, falls man auf die Änderung von i, d. i. also der elektrolytischen Dissociation mit der Temperatur verzichtet. Dasselbe ist nur wiederum für den Grenzfall zulässig, worin bei äuſserster Verdünnung die Spaltung in Ionen als vollständig angesehen werden darf.

Eine sehr hübsche Bestätigung fand diese Schluſsfolgerung in der Löslichkeitsänderung von schwach löslichen Elektrolyten mit der Temperatur. Handelt es sich z. B. um Baryumsulfat, so ist das betreffende Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Salz durch folgendes Symbol vorstellbar:

$$BaSO_4 \rightleftarrows (\dot{Ba}) + (S\bar{O}_4.)$$

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma inl.C = k$$

wird dann

$$il.C = k,$$

[1]) Hollemann, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 125. Kohlrausch, Rose, l. c. 234. Goodwin, l. c. 13, 645.

Digitized by Google

worin i die Ionenzahl, und entsprechend erhält man:

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q}{2iT^2}.$$

Durch die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung und Vergleich dieses Werts mit der molekularen Leitfähigkeit sind dann die Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und es ergab sich für $V = \frac{1}{C}$, das Volumen in Litern also worin ein Grammmolekül:

Salz	Temp.	V	q ber.	q gef.
$BaSO_4$	18°4	50055		
„	37°7	37282	5500	5583
AgCl	13°8	102710		
„	26°5	55120	15992	15850

Der kalorimetrisch bestimmte Wert, m. a. W. die Wärme, welche sich entwickelt, falls aus der wässerigen Lösung das Kilogrammmolekül $BaSO_4$ ausfällt, ist bestimmt als Bildungswärme des Baryumsulfats aus irgend einem genügend dissociierten Salzpaare; es findet dann z. B. folgende Umwandlung statt:

$$BaCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2HCl,$$

welche aber der elektrolytischen Dissociation der gelösten Salze wegen hinauskommt auf:

$$(\overset{+}{Ba}) + 2(\overline{Cl}) + (S\overline{O}_4) + 2(\overset{+}{H}) = (SO_4Ba) + 2(\overset{+}{H}) + 2(\overline{Cl})$$

was sich vereinfacht zu:

$$(\overset{+}{Ba}) + (S\overline{O}_4) = BaSO_4.$$

C. Allgemeine Schlufsfolgerungen. Anschlufs an die früher erhaltenen Gesetzmäfsigkeiten und Erweiterung derselben.

Bis dahin war das Hauptziel bei der Behandlung der Gleichgewichtserscheinungen, die aus den Grundgleichungen hervorgehenden Schlufsfolgerungen in möglichst vielen speciellen Fällen quantitativ anzuwenden. Es bleibt jetzt über, aus denselben Gleichungen einige Konsequenzen herzuleiten, die zwar qualitativer Art sind, dabei aber voraus haben, dafs sie ganz allgemeiner

Digitized by Google

Natur sind. In zweiter Linie werden die betreffenden Gleichgewichtsgesetze, die wesentlich für verdünnte Gase oder Lösungen Gültigkeit beanspruchen, auf einige früher ohne diese Einschränkung entwickelte Gleichgewichtserscheinungen angewandt werden.

1. Allgemeine Schlufsfolgerungen.

a. Einflufs von Volumänderung und Druck auf das chemische Gleichgewicht. Sehr einfach gestaltet sich eine Schlufsfolgerung, die aus der Grundgleichung:

$$\Sigma n l.C = k$$

für das Gleichgewicht in Gasen abgeleitet werden kann und die sich damals im speciellen Fall, Jodwasserstoff, zeigte. Entsprechend dem Symbol:

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

ist dort:

$$l.C_{J_2} + l.C_{H_2} - 2l.C_{JH} = k.$$

Waren also im Volumen V anfangs resp. a und b mol. Mengen Jod und Wasserstoff vorhanden, und verwandeln sich davon bis zum Eintreten des Gleichgewichts x, so ist:

$$l.\frac{a-x}{V} + l.\frac{b-x}{V} - 2l.\frac{2x}{V} = k,$$

woraus V verschwindet und als Bedingung übrig bleibt:

$$l\frac{(a-x)(b-x)}{4x^2} = k.$$

Das Gleichgewicht ist also unabhängig vom Volumen.

Dasselbe wird sich aber ganz allgemein zurückfinden in den Fällen, worin Σn_1 für das eine System (hier 2 JH, also $\Sigma n_1 = 2$) gleich ist an Σn_2 für das andere System (hier $J_2 + H_2$, also $\Sigma n_2 = 2$). In diesen Fällen bestehen aber beide Systeme aus gleich viel Molekülen und ändert sich, nach Avogadros Satz, das Volumen bei der Umwandlung nicht, also:

„Ändert die Gleichgewichtsverschiebung das Volumen nicht, so hat auch Volumänderung keinen Einflufs auf das Gleichgewicht."

Eine zweite, ebenfalls allgemeine Beziehung, beherrscht nun aber die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung mit der Volumänderung in denjenigen Fällen, worin letztere Einflufs hat.

Digitized by Google

Knüpfen wir wieder beim speciellen Fall:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

an, worin also:

$$2l.C_{NO_2} - l.C_{N_2O_4} = k$$

oder, falls von N_2O_4 mit der Einheit im Volumen V ausgegangen wird, und x sich bis zum Eintreten des Gleichgewichts umwandelt:

$$2l.\frac{x}{V} - l\frac{1-x}{V} = k,$$

oder

$$l.x^2 - l.(1-x) = k + 2l.V - l.V = k + l.V.$$

Zunahme von V, vom Volumen hat also Zunahme von x, von NO_2, zur Folge.

Wird dies auf den ganz allgemeinen Fall angewandt, so bekommen wir:

$$l.(A_1+x)(B_1+x) \text{ u. s. w.} - l.(A_2-x)(B_2-x) \text{ u. s. w.}$$
$$= k + (\Sigma n_1 - \Sigma n_2)l.V,$$

worin A_1, B_1 u. s. w. sich auf die ursprünglich vorhandenen Mengen des ersten, A_2, B_2 u. s. w. auf diejenigen des zweiten Systems beziehen; ebenso n_1 und n_2 auf die resp. Molekülzahlen. Treffen wir die Wahl vom ersten und zweiten System derart, daſs $\Sigma n_1 > \Sigma n_2$, so wird eine Volumvergröſserung offenbar dem ersten Systeme zu Gute kommen, das ist aber gerade das System worin die Molekülzahl die gröſsere ist und das also das gröſsere Volumen einnimmt, mit anderen Worten:

„Volumvergröſserung begünstigt das System mit gröſserem Volumen.“

Bemerkt sei, daſs das Umgekehrte in diesem Satz mit eingeschlossen ist und daſs demnach der erste Satz bezüglich Fälle ohne Volumänderung ebenfalls als unmittelbare Folge anzusehen ist. Wichtig ist, daſs der betreffende Satz nicht nur für Gase gilt, sondern ganz allgemein sämtliche Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, mit demjenigen, der unmittelbar daraus hervorgeht:

„Druckzunahme begünstigt das System mit kleinerem Volumen.“

Digitized by Google

b. Einfluſs von Temperaturänderung auf das chemische Gleichgewicht. Eine ebenso allgemeine Schluſsfolgerung läſst sich in Bezug auf Temperaturverschiebung ableiten, die ebenfalls schon aus den Gleichungen:

$$\Sigma nl.C = k \qquad \text{und} \qquad \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

hervorgeht.

Knüpfen wir wieder an den behandelten Fall der Esterifikation an, welche dem Symbol:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O$$

entspricht. Schon S. 141 wurde bemerkt, daſs Temperaturänderung fast ohne Einfluſs auf den hier eintretenden Gleichgewichtszustand ist und daſs dies dem kleinen Wert von q entspricht. Jetzt können wir ganz allgemein beifügen, daſs falls $q = 0$, auch $\frac{d.k}{d.T} = 0$ ist und also durchaus keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt mit Änderung der Temperatur falls diese Verschiebung nicht von Wärmetönung begleitet ist. Streng verwirklicht ist dieser Fall beim Gleichgewicht von entgegengesetzt Aktiven, wie Links- und Rechtsamylalkohol. Die Umwandlungswärme q ist hier bei allen Temperaturen streng gleich Null, entsprechend dem Spiegelbildcharakter der inneren Struktur; auch bleibt die bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindliche inaktive Mischung bei allen Temperaturen inaktiv.

Es ergiebt sich also, daſs die Temperaturänderung keinen Einfluſs hat auf Gleichgewichte, bei deren Verschiebung keine Wärmetönung, also keine Temperaturänderung eintritt. Tritt dagegen Wärmetönung auf, so hat auch die Temperatur Einfluſs und in welchem Sinne zeigt sich nachfolgend.

Berücksichtigen wir, daſs in:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

q die Wärme ist, welche sich entwickelt bei Bildung des ersten Systems, während in:

$$\Sigma nl.C = k$$

Digitized by Google

das erste System mit negativem Vorzeichen auftritt, so folgt unmittelbar:

$$q = + \text{ entspricht } \frac{dk}{d.T} = + \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

das zweite System wächst auf Kosten des ersten bei steigender Temperatur;

$$q = - \text{ entspricht } \frac{d.k}{d.T} = - \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

das erste System wächst auf Kosten des zweiten bei steigender Temperatur.

Beide Sätze lassen sich aber in einen Ausdruck zusammenfassen:

„Steigende Temperatur begünstigt das unter Wärmeabsorption gebildete System."

Der grofse Wert dieses Satzes ist wiederum, dafs er sämtliche Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts und auch der physikalischen Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, z. B. die Verdampfung, wobei der unter Wärmeabsorption gebildete Dampf der Menge nach bei steigender Temperatur zunimmt.

Aus diesem Satze geht hervor, dafs sämtliche Gleichgewichte bei höherer Temperatur nach Seite desjenigen, welches unter Wärmeabsorption entsteht, verschoben sind; während bei niederer Temperatur eine Verschiebung im umgekehrten Sinne erfolgt ist. Wenn wir dazu berücksichtigen, dafs die Temperatur unserer Umgebung zu den ziemlich niedrigen gehört, nur um 273° vom absoluten Nullpunkte entfernt, so ist einzusehen, dafs unter den gewöhnlich obwaltenden Verhältnissen die Mehrzahl der chemischen Gleichgewichte nach der Seite derjenigen Systeme verschoben sein wird, welche sich unter Wärmeentwickelung bilden.

Diese Vorhersagung bestätigt sich aufs deutlichste in allen Teilen der Chemie; es ist indes nötig, auf die Sachlage etwas näher einzugehen, da in vielen Fällen der wahre Charakter der auftretenden Gleichgewichte versteckt bleibt. Betrachten wir z. B. das Gleichgewicht:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$

näher.

Digitized by Google

Bekanntlich hat Deville dasselbe entdeckt, als er bei 1000° den teilweisen Zerfall des Wassers beobachtete.

Durch Abkühlung mufs sich dieses Gleichgewicht nach dem obigen Princip nach der Seite des unter Wärmeentwickelung Gebildeten, also des Wassers, verschieben, was sich dann auch experimentell bestätigt hat. Diese Verschiebung ist nun eine derartige, dafs bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser den stabilen Zustand des Knallgases vorstellt; letzteres setzt sich folglich unter den verschiedensten Verhältnissen gänzlich in Wasser um.

Wenn nun bei gewöhnlicher Temperatur die chemischen Gleichgewichte im allgemeinen nach der Seite derjenigen Systeme verschoben werden, deren Bildung unter Wärmeentwickelung stattfindet, so kann man vorhersehen, dafs diejenigen chemischen Umsetzungen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, in den meisten Fällen von einer Wärmeentwickelung begleitet sein werden.

Analoge Überlegungen führen zum Schlusse, dafs das Umgekehrte bei sehr hohen Temperaturen eintreten wird. Beide Schlüsse werden durch die Beobachtung aufs vollständigste bestätigt. Es ist sogar von Thomsen und speciell Berthelot, durch letzteren unter dem Namen „Princip der maximalen Arbeit", der Satz aufgestellt, dafs sämtliche chemische Reaktionen, die spontan vor sich gehen können, von Wärmeentwickelung begleitet sind.

Nach obigem würde dies unter den gewöhnlichen Bedingungen, bei der Temperatur unserer Umgebung also, in den meisten Fällen zutreffen. Streng würde es jedoch erst beim absoluten Nullpunkt der Fall sein, wie auch die obige Gleichung:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

aussagt. Integriert führt dieselbe zu:

$$k = -\frac{q}{T} + \text{Konst.},$$

also für $T = 0$ wird $k = -\infty\, q$.

Digitized by Google

In Verbindung mit: $\Sigma n l . C = k$ folgt hieraus:

$$\Sigma n_2 l . C_2 - \Sigma n_1 l . C_1 = - \infty q,$$

also entweder C_1 oder $C_2 = 0$, je nachdem q negativ oder positiv ist, d. h. das erste oder das zweite System verschwindet vollständig, je nachdem das erste unter Entwickelung oder Absorption von Wärme entsteht. Dies läfst sich aber wieder in einem Ausdruck zusammenfassen:

„Beim absoluten Nullpunkt haben die unter Wärmeentwickelung entstehenden Verbindungen die anderen gänzlich verdrängt."

2. Anschlufs an die früher erhaltenen Gesetzmäfsigkeiten.

Es bleibt noch eine letzte Aufgabe übrig und zwar die neu aufgefundenen Gleichgewichtsbedingungen auf die im ersten Paragraphen behandelten Gleichgewichtserscheinungen anzuwenden, speciell in den mehr verwickelten, schliefslich behandelten Fällen, dafs drei und vier Körper (S. 90) sich am Gleichgewicht beteiligen. Da die entsprechende Behandlung für den Fall dreier Körper in den gesondert erschienenen Vorlesungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen [1]) enthalten ist, wollen wir hier nur den Fall des chemischen Gleichgewichts von vier Körpern erörtern und anschliefsen an den damals behandelten Fall zweier Salze, die des doppelten Umtausches fähig sind. Wir können den damals für einen konkreten Fall in der durch Löwenherz durchgeführten Untersuchung [2]) allgemein aufnehmen, falls es sich um weniglösliche Salze handelt und die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden sind.

Nehmen wir irgend ein Paar Salze ohne gemeinschaftliches Ion, welche dem Dissociationsgesetze gehorchen (S. 128) und deren gesättigte Lösungen so verdünnt sind, dafs eine ziemlich vollständige Dissociation anzunehmen ist. Stellen wir dasselbe, um Abstraktion möglichst zu vermeiden, durch Formeln wie ClK und NO_3Na vor, dann ist auch die Möglichkeit von NO_3K und ClNa

[1]) Engelmann 1896. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 459.

Digitized by Google

gegeben. Überblicken wir jetzt sämtliche Möglichkeiten, welche bei Berührung derartiger Salze mit Wasser eintreten können, unter Annahme, dafs keine Doppelsalzbildung oder Isomorphie weitere Komplikationen herbeiführt.

Wir haben dann zunächst die vier an einem Salz gesättigten Lösungen, deren Konzentrationen, resp. durch:

$$C_{ClK},\ C_{NO_3Na},\ C_{NO_3K} \text{ und } C_{ClNa}$$

gegeben sind.

In zweiter Linie haben wir die Salzpaare mit gemeinschaftlichem Ion zu berücksichtigen und, wählen wir dazu ClK und ClNa, so lassen sich die hier vorliegenden Möglichkeiten graphisch durch das in bestimmter Wassermenge vorhandene ClK und ClNa auf zwei einander senkrechten Achsen OX und OY (Fig. 50) auftragen. Die Konzentration der gesättigten Lösung von ClK allein,

Fig. 50.

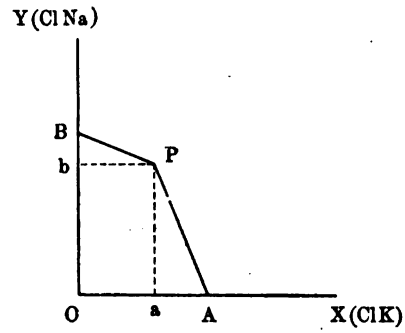
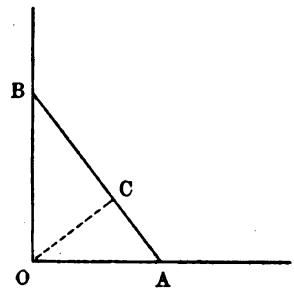


Fig. 51.



C_{ClK}, ist dann auf OX als OA aufzutragen; C_{ClNa} auf OY als OB. Von A geht dann eine Kurve aus, welche Sättigung an ClK bei steigender ClNa-Konzentration entspricht. Unter Anwendung von Ostwalds Dissociationsgesetz und Berücksichtigung, dass die Konzentration des ungespaltenen Chlorkaliums, der Sättigung wegen, konstant ist, haben wir dann:

$$C_K C_{Cl} = \text{Konst.}$$

also das Konzentrationsprodukt von Kalium- und Chlorionen ist konstant und die betreffende Konstante ist durch die Konzentration der an ClK allein gesättigten Lösung gegeben als $C^2_{KCl} =$

Digitized by Google

OA^2, indem eine fast vollständige Ionenspaltung angenommen wird und also die Konzentration des Salzes derjenigen der Ionen entspricht.

Ebenso geht von B eine Kurve aus, welche Sättigung an ClNa entspricht, bei steigender ClK-Konzentration.

Beide Kurven treffen sich in einem Punkte P, welcher Sättigung sowohl an ClK wie an ClNa entspricht und dessen Ordinaten Pa und Pb demnach folgende beiden Gleichungen vereinigen:

$$Pa(Pa + Pb) = OB^2 \quad \text{und} \quad Pb(Pa + Pb) = OA^2,$$

woraus

$$(Pa + Pb)^2 = OB^2 + OA^2$$

entsteht.

Eine einfache Konstruktion ergiebt also P. Man verbindet B und A (Fig. 51 a. v. S.) und hat

$$AB = Pa + Pb.$$

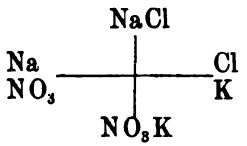
Eine senkrechte OC auf BA teilt dann AB in Stücke die Pa und Pb entsprechen, indem:

$$CB : BO = BO : BA,$$

also

$$CB = \frac{OB^2}{BA} = \frac{OB^2}{Pa + Pb} = Pa.$$

In dritter Linie handelt es sich um die Möglichkeit dreier Salze und, mit Löwenherz (S. 92), thut man dann wohl am besten, die vier paarweisen Salzkombinationen mit gleichem Ion, die sich ergeben, falls die Salze in folgender Weise angeordnet werden:



je in einer Ebene aufzutragen auf Achsenpaare, die nicht, wie oben, einen Winkel von 90°, sondern von 60° bilden. Somit bilden die Achsen wo resp. ClNa, ClK, NO_3K und NO_3Na aufgetragen werden, die Kanten eines Octaeders, in deren Flächen die paarweisen Salzkombinationen vorgestellt sind.

Es sei hinzugefügt, dafs diese graphische Darstellungsweise auf eine Anwendung des doch immerhin mehr durchsichtigen

Digitized by Google

rechtwinkligen Koordinatensystems zurückzuführen ist. Haben wir eine Lösung, die z. B. auf 1000 Wassermolekülen Mengen von den nachfolgenden Salzen enthält, die (in Molekülen oder Äquivalenten) durch die Linien in Fig. 52 angegeben sind:

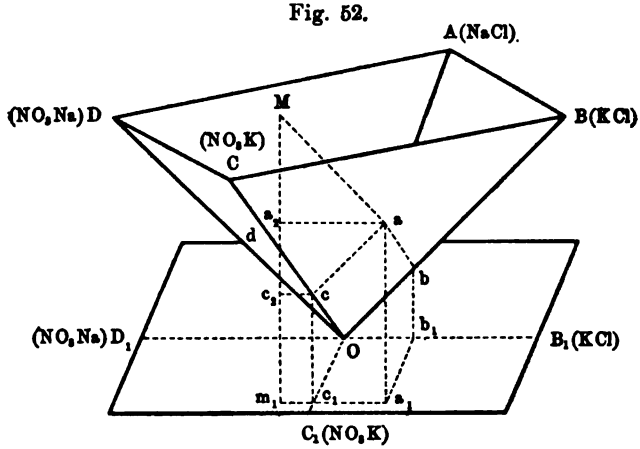
$$\begin{array}{ll} KCl & Ob \\ NO_3K & Oc \\ NO_3Na & Od = aM, \end{array}$$

so wird die betreffende Zusammensetzung durch Punkt M vorgestellt, indem:

$$ca \,//\, Ob \qquad ab \,//\, Oc \qquad aM \,//\, = Od.$$

Dieselbe Lage erhält man aber auch, falls man in der horizon-

Fig. 52.



talen Ebene zwei Achsen OB_1 und OC_1 annimmt und eine dritte vertikal in O. Wir haben dann:

KCl auf OB_1 als $Ob_1 = {}^1/_2\, Ob\, \sqrt{2}$ aufzutragen;

NO_3K „ OC_1 „ $Oc_1 = b_1 a_1 = {}^1/_2\, Oc\, \sqrt{2}$,

NO_3Na // OD_1 „ $a_1 m_1 = {}^1/_2\, aM\sqrt{2} = {}^1/_2\, Od\sqrt{2}$

und schliefslich vertikal:

$$m_1 M = Ma_2 + a_2 c_2 + c_2 m_1,$$

worin

$$Ma_2 = {}^1/_2\, Ma\sqrt{2} = {}^1/_2\, Od\, \sqrt{2}; \quad a_2 c_2 = {}^1/_2\, ac\sqrt{2} = {}^1/_2\, Ob\sqrt{2}$$

$$c_2 m_1 = cc_1 = {}^1/_2\, Oc\sqrt{2},$$

also

$$m_1 M = {}^1/_2\, (Od + Ob + Oc)\sqrt{2}.$$

Digitized by Google

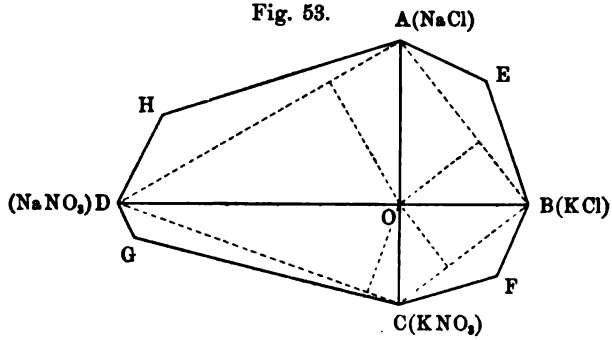
Bei Wahl der geeigneten Einheit, indem sämtliche frühere Strecken mit $^1/_2\sqrt{2}$ zu multiplizieren sind, läfst sich also Löwenherz' Darstellungsweise auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem zurückführen, indem auf den zwei in der Horizontalebene gelegenen Achsen die in Molekülen (Äquivalenten) ausgedrückten Mengen der einzelnen Salze aufgetragen werden und auf der vertikalen Achse die Summe dieser Mengen.

Zur Anwendung seien jetzt die auf die Salze ClNa, ClK, NO_3K und NO_3Na bei 25° bezüglichen Daten zusammengestellt:

NaCl	100 H_2O	11 ClNa	$C_{ClNa} = 11{,}1$
KCl	„	8,7 ClK	$C_{ClK} = 8{,}7$
KNO_3	„	6,8 NO_3K	$C_{NO_3K} = 6{,}8$
$NaNO_3$	„	19,3 NO_3Na	$C_{NO_3Na} = 19{,}3$

Die betreffenden Werte sind dann auf die Achsen der horizontalen Ebene *OA*, *OB*, *OC* und *OD* auszumessen. Die Sätti-

Fig. 53.



gung an der Kombination zweier gleichionigen Salze führt dann durch eine Konstruktion nach S. 161 zu den nachfolgenden Punkten:

NaCl, KCl	*E*
KCl, KNO_3	*F*
KNO_3, $NaNO_3$	*G*
$NaNO_3$, NaCl	*H*

Wir haben schliefslich noch die an drei Salzen gesättigten Lösungen zu betrachten und können von vornherein als mögliche Kombinationen aufstellen:

NaCl, KCl, KNO_3 . . . . . (1) NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ . . . (2)
NaCl, KCl, $NaNO_3$ . . . . (3) und KCl, KNO_3, $NaNO_3$. . . . (4)

Digitized by Google

Die gleichzeitige Möglichkeit von NO_3K, $ClNa$ (1) oder (2) einerseits und deren reciprokem System NO_3Na, ClK (3) oder (4) anderseits ist jedoch nur bei einer ganz bestimmten Temperatur gegeben, indem, falls die vier Salze NO_3K, $ClNa$, NO_3Na und KCl nebeneinander stabil existieren können, sie es auch thun müssen in Berührung mit irgend einer Lösung, woran sie sämtlich gesättigt sind. Dann aber haben wir die Bedingungen:

Sättigung an NO_3K	$C_{NO_3} C_K = C^2_{NO_3K}$
„ „ $ClNa$	$C_{Cl} \; C_{Na} = C^2_{ClNa}$
„ „ NO_3Na	$C_{NO_3} C_{Na} = C^2_{NO_3Na}$
„ „ ClK	$C_{Cl} \; C_K = C^2_{ClK}$

woraus folgt, dafs nur bei der Temperatur, wofür:

$$C_{NO_3K} C_{ClNa} = C_{NO_3Na} C_{ClK}$$

die beiden reciproken Salzsysteme möglich sind. Nun ist aber nach obigem:

$$C_{NO_3K} C_{ClNa} = 6{,}8 \times 11{,}1 = 75{,}48,$$

während

$$C_{NO_3Na} C_{ClK} = 19{,}3 \times 8{,}7 = 167{,}91.$$

Es wird sich also eines der beiden Systeme in das reciproke umwandeln und zwar wird dasjenige mit dem gröfsten Konzentrationsprodukt, hier C_{NO_3Na} und C_{ClK}, sich dem anderen gegenüber als instabil zeigen. Beim Vergleich z. B. der beiden Lösungen:

$NaCl, KCl, KNO_3$ (1) und $NaCl, KCl, NaNO_3$ (3),

welche an den betreffenden reciproken Salzpaaren $NaCl, KNO_3$ und KCl, NO_3Na überdies auch an resp. KCl und $NaCl$ gesättigt sind, ist:

$$(3)\quad C_{Na} C_{Cl} = C^2_{NaCl} \quad C_K C_{Cl} = C^2_{KCl} \quad C_{Na} C_{NO_3} = C^2_{NaNO_3},$$

also

$$C_{NO_3} . C_K = \frac{C^2_{KCl} C^2_{NaNO_3}}{C^2_{NaCl}},$$

aber in (1) ist

$$C'_{NO_3} . C'_K = \frac{C^2_{KNO_3} C^2_{NaCl}}{C^2_{NaCl}},$$

indem nun

$$C_{KCl} C_{NaNO_3} > C_{KNO_3} C_{NaCl},$$

ist

$$C_{NO_3} . C_K > C'_{NO_3} . C'_K.$$

Digitized by Google

Dem entsprechend ist die Lösung von (3), gesättigt an NaCl, KCl und $NaNO_3$, an KNO_3 übersättigt. Zu berücksichtigen und graphisch darzustellen sind also nunmehr nur die Möglichkeiten:

$$NO_3K, NaCl, KCl \text{ und } NO_3K, NaCl, NaNO_3,$$

deren vier Ionenkonzentrationen, z. B. im letzten Fall durch die Bedingungen:

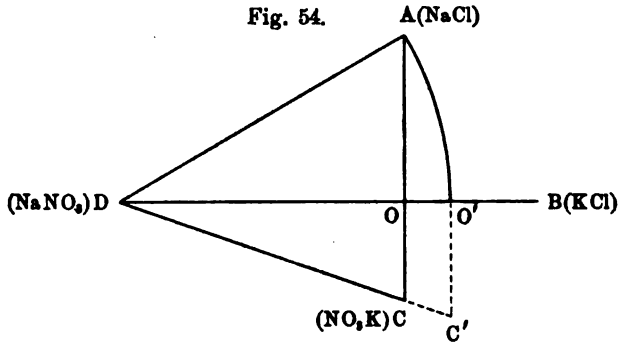
$$C_{NO_3} C_K = C^2_{NO_3K} \quad C_{Na} C_{Cl} = C^2_{Na\,Cl} \quad C_{Na} C_{NO_3} = C^2_{Na\,NO_3}$$

$$\text{und } C_{NO_3} + C_{Cl} = C_{Na} + C_K$$

festgelegt sind.

Auch hier läfst sich die betreffende Aufgabe rechnerisch und graphisch in folgender Weise lösen.

Fig. 54.



Wir haben:

$$(C_{Na} + C_K) C_{Na} = (C_{NO_3} + C_{Cl}) C_{Na} = C^2_{NO_3Na} + C^2_{Cl\,Na}$$

$$1 + \frac{C_K}{C_{Na}} = 1 + \frac{C_{NO_3} \cdot C_K}{C_{NO_3} \cdot C_{Na}} = 1 + \frac{C^2_{NO_3K}}{C^2_{NO_3Na}},$$

also

$$(C_{Na} + C_K)^2 = \frac{(C^2_{NO_3Na} + C^2_{Cl\,Na})(C^2_{NO_3Na} + C^2_{NO_3K})}{C^2_{NO_3Na}},$$

somit in der Fig. 54:

$$(C_{Na} + C_K)^2 = \frac{AD^2 \cdot CD^2}{OD^2}$$

oder

$$(C_{Na} + C_K) : AD = CD : OD,$$

wodurch $C_{Na} + C_K$ sich als DC' ergiebt, indem:

$$DO' = AD.$$

Somit ist auch:

$$C_{Cl} + C_{NO_3} = DC'.$$

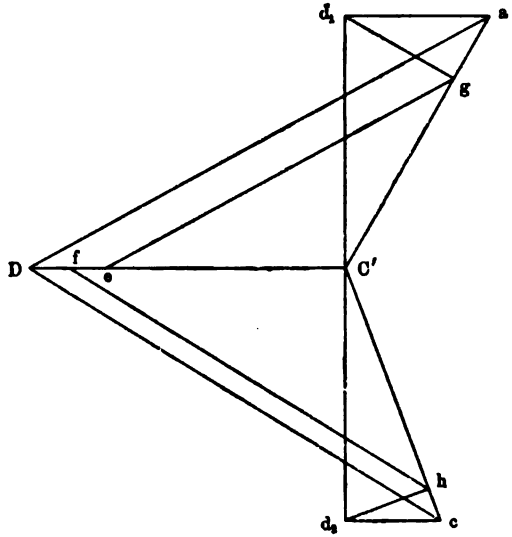
Digitized by Google

Zur Berechnung und Konstruktion der einzelnen Ionenkonzentrationen haben wir dann:

$$C_{Na} : C_K = C_{NO_3} \cdot C_{Na} : C_{NO_3} \cdot C_K = C^2_{NO_3 Na} : C^2_{NO_3 K} = OD^2 : OC^2$$
$$C_{NO_3} : C_{Cl} = C_{NO_3} \cdot C_{Na} : C_{Cl} \cdot C_{Na} = C^2_{NO_3 Na} : C^2_{Cl\,Na} = OD^2 : OA^2.$$

Erstere Beziehung führt zu C_{Na} und C_K, indem man in Fig. 55 $DC' = C_{Na} + C_K$ nimmt; dann wird $C_{NO_3 Na} = OD$ (Fig. 54) in C' vertikal als $C'd_1$ ausgemefsen; senkrecht darauf

Fig. 55.



$d_1 a = C_{Na\,Cl} = OA$ (Fig. 54), und jetzt von d_1 das Loth $d_1 g$ auf aC' und $ge // aD$. Wir haben dann:

$$ga : ad_1 = ad_1 : aC' \text{ und } gC' : C'd_1 = C'd_1 : C'a,$$

also

$$eD : eC' = ag : gC' = ad_1^2 : C'd_1^2 = C^2_{Cl\,Na} : C^2_{NO_3 Na},$$

somit

$$eD = C_{Cl} \text{ und } eC' = C_{NO_3},$$

ebenso werden C_{Na} und C_K als Df und fC' gefunden.

Die Zusammensetzung der Lösung läfst sich nun auffassen als Summe von NO_3Na, KCl

und NO_3K falls $NO_3 > Na$
oder NaCl „ $NO_3 < Na$,

Digitized by Google

letzteres trifft zu und so wird

KCl	NO_3K	NaCl
$C_K - C_{NO_3}$	C_{NO_3}	C_{Na},

Auf dieser Grundlage ist in Fig. 56 Punkt *K* eingetragen, entsprechend Sättigung an NO_3K, NaCl und $NaNO_3$; ebenso ist *L* bestimmt, entsprechend Sättigung an NO_3K, NaCl und KCl.

Es sind jetzt noch in die untere Hälfte der Fig. 56, welche sich auf die horizontale Projektion bezieht, einige Löslichkeitskurven einzutragen, die wir einfachshalber geradlinig zeichnen wollen.

Richten wir uns zunächst zur Umrandung der betreffenden Figur, dann ist:

A — Sättigung an ClNa allein;
AE — „ „ „ bei steigendem ClK-Gehalt;
E — „ „ „ und ClK;
EB — „ „ ClK bei abnehmendem ClNa-Gehalt;
B — „ „ „ allein;
BF — „ „ „ bei steigendem KNO_3-Gehalt;
F — „ „ „ und NO_3K;
FC — „ „ NO_3K bei abnehmendem ClK-Gehalt;
C — „ „ „ allein;
CG — „ „ „ bei steigendem NO_3Na-Gehalt;
G — „ „ „ und NO_3Na;
GD — „ „ NO_3Na bei abnehmendem NO_3K-Gehalt;
D — „ „ „ allein;
DH — „ „ „ steigendem NaCl-Gehalt;
H — „ „ NO_3Na und NaCl;
HA — „ „ NaCl bei abnehmendem NO_3Na-Gehalt.

Dann sind *K* (Sättigung an NaCl, KNO_3 und NO_3Na)
und *L* („ „ KCl, KNO_3 und ClK)
mit einander in Verbindung zu bringen durch eine Linie *KL*, die der Sättigung an NaCl und KNO_3 entspricht. Schliefslich sind noch zu verbinden:

H, Sättigung an NO_3Na und NaCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit *K*, wo Sättigung an NO_3K eintritt;

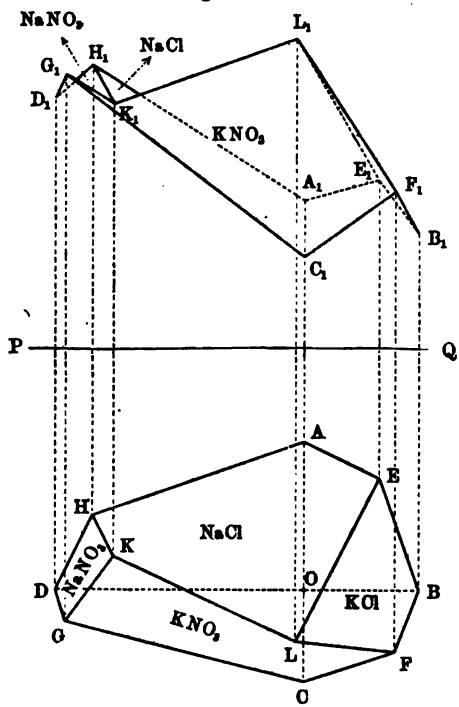
Digitized by Google

E, Sättigung an NaCl und KCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit *L*, wo Sättigung an NO_3K eintritt;

F, Sättigung an KCl und KNO_3 allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an NaCl entspricht, mit *L*, wo Sättigung an NaCl eintritt;

G, Sättigung an KNO_3 und $NaNO_3$ allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an NaCl entspricht, mit *K*, wo Sättigung an NaCl eintritt.

Fig. 56.



Durch diese Umrandung und Teilungslinien wird das ganze Sättigungsfeld zerlegt, in vier Teile, die Sättigung an je einem Salz entsprechen; die Grenzlinien entsprechen Sättigung an zwei Salzen und wo sie in einem Punkte zusammentreffen, hat man Sättigung an drei Salzen.

Die beigefügte vertikale Projektion, obere Hälfte der Fig. 56, ist konstruirt nach dem S. 163 klargelegten Princip, dafs auf der Vertikalachse die Summe der gelösten Molekülzahlen aufzutragen sind.

Digitized by Google

II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Vergleich des Gebietes der Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem vorigen der Gleichgewichtserscheinungen tritt als Hauptdifferenz ein neuer Faktor „die Zeit“ auf. Dem entsprechend ist die Sachlage hier eine bedeutend weniger fortgeschrittene, speciell auch, weil die Thermodynamik keine direkte Lösung der Probleme herbeizuführen vermag, wo die Zeit eine Rolle spielt. Die betreffende Lehre beherrscht bis dahin nur die direkt oder schliefslich eintretenden Endzustände, resp. Gleichgewichtslagen.

In Übereinstimmung hiermit ist für die Reaktionsgeschwindigkeit eine etwas andere Behandlungsweise gewählt. Liefs sich bei Behandlung des Gleichgewichtes die Gesamtheit der Erscheinungen im Anschluſs an schon festgestellten oder sehr wahrscheinlich gemachten Gesetzmäfsigkeiten darstellen, so ist jetzt eine Teilung vorzunehmen. Einerseits sind diejenigen Ergebnisse erwähnt, die sich schon im wesentlichen rechnerisch verfolgen lassen; daneben steht aber ein umfassendes Material, das sich noch keinem einheitlichen Gesichtspunkte unterordnen läfst. Davon ist dasjenige gewählt, was principiell wichtig erschien und, soweit sich dies beurteilen läfst, im nicht zu entfernten Zusammenhange steht mit demjenigen, wo schon die Gesetze klargelegt sind. Die zwei folgenden Hauptparagraphen werden also als Basis zur Einteilung dienen:

§. 1. Gesetzmäfsigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.

§. 2. Empirisches aus der Geschwindigkeitslehre.

Digitized by Google

§. 1. Gesetzmäfsigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läfst sich in deren Gesetzmäfsigkeiten, soweit dieselben bekannt sind, von zwei Gesichtspunkten aus betrachten.

Zunächst bieten sich Anhaltspunkte an die Thermodynamik, indem die die Geschwindigkeit beherrschenden Gesetze derart sein müssen, dafs sie mit dem das schliefslich eintretende Gleichgewicht beherrschenden Gesetze im Einklang sind. In zweiter Linie lassen sich aber auch auf Grund einfacher kinetischer Auffassungen Gesetzmäfsigkeiten vermuten, die bis dahin eine durchweg gute experimentelle Bestätigung fanden. Nach einander seien also vorgeführt:

A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.
B. Reaktionskinetik.

A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Die Thatsache, dafs eine Reaktion zu deren Vollziehung Zeit bedarf, schliefst in sich, dafs neben der dieselbe bewirkenden Ursache, die wir als „treibende Kraft", „Affinität" bezeichnen wollen, eine „Hemmung" ins Spiel kommt. Beide sind also getrennt zu betrachten, und dann läfst sich von vornherein aussagen, dafs die Natur dieser „Hemmung" eine äufserst verschiedenartige sein kann, wogegen die „treibende Kraft" bei gegebenem Körperzustande eine ganz bestimmte ist. Die „Hemmung" kann z. B. schon durch stoffliche Entfernung der auf einander wirkenden Körper bedingt sein, oder durch die Viskosität des Mediums, worin die Reaktion stattfinden soll. Die „treibende Kraft" hängt aber mit dem jeweiligen Zustande vom Körper oder Körpersystem und dem Wege, der zum schliefslich eintretenden Gleichgewichtszustande führt, zusammen, und läfst sich also aus allgemeinen Gesichtspunkten erörtern, was jetzt in erster Linie geschehen soll.

Digitized by Google

1. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Mechanische Affinitätsmessung.

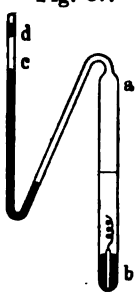
Um die eine Reaktion veranlassende „treibende Kraft" zu messen, ist im allgemeinen die Anwendung einer meſsbaren Gegenkraft geeignet, die man allmählich aufführen kann, bis sie die Reaktion eben hemmt, während sie bei weiterem Ansteigen die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne führt. Ist die Umwandlung von Volumvergröſserung begleitet, so kann eine derartige Gegenkraft ein äuſserer Druck sein, und erlaubt also die „treibende Kraft", „Affinität", mechanisch zu messen.

Auf Reaktionen, die von Gasentwickelung begleitet seien, lenkt sich dann wohl die Aufmerksamkeit in erster Linie, und so sei zunächst Einiges aus der Arbeit von Tammann und Nernst[1]) entnommen, wobei die Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

durch einen meſsbaren Druck besiegt wird. Der Apparat bestand aus einer starkwandigen Glasröhre ab (Fig. 57) von etwa 1 cm innerer Weite und etwa 20 cm Länge, an welche ein geschlossenes, von einer Kapillare gebildetes Luftmanometer angesetzt war. Die Füllung geschah in folgender Weise. Nachdem das Manometer mit trockener Luft gefüllt und mit Quecksilber beschickt war, wurde in den in umgekehrter Stellung befindlichen Apparat durch b das Zink, eine zum Bedecken desſelben erforderliche Menge Chloroform, ein Glasstäbchen und schliefslich die verdünnte Schwefelsäure eingeführt; da das Metall vor dem Angriff seitens der Säure durch das Chloroform geschützt war, konnte keine Wasserstoffentwickelung stattfinden und das Abschmelzen bei b unter möglichster Vermeidung eines schädlichen Luftvolumens erfolgen. Drehte man den Apparat hingegen um, so fiel das schwere Chloroform nach unten, während das Zink durch

Fig. 57.



[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 1.

Digitized by Google

das Glasstäbchen oberhalb des Chloroforms und innerhalb der Lösung getragen wurde; es entwickelte sich Wasserstoff mit immer steigendem Drucke, der an dem Luftmanometer abgelesen wurde. Die Genauigkeit der Ablesung wurde übrigens sehr dadurch vergrößert, daß das zu messende Luftvolumen *cd* beiderseits von Quecksilberfäden abgeschlossen war, deren Differenz sich leicht auf 0,1 mm messen ließ. Die Länge des abgeschlossenen Luftvolumens betrug bei Barometerdruck meistens gegen 40 cm.

So wurde u. a. gefunden, daß ein Druck von 18 Atmosphären die weitere Wasserstoffentwickelung hemmt in einer 0,13 normalen Schwefelsäure, die mit Zink in Berührung und 1,3 normal an Zinksulfat war. Und daß ein höherer Wasserstoffdruck entgegengesetztes, also Ausfällen von Metall bewirkt, zeigte sich beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur, als nach vorübergehendem Erwärmen der Wasserstoffdruck etwas vergrößert war.

Entsprechend, aber einfacher sind die Umstände bei einem krystallwasserhaltigen Salze. Als z. B. Frowein (S. 52) fand, daß Zinksulfat ($ZnSO_4 . 7 H_2O$) bei 18° eine Maximaltension von 8,406 mm aufweist, entspricht dies der Thatsache, daß ein höherer Aufsendruck die Rückverwandlung:

$$ZnSO_4 . 6 H_2O + H_2O \text{ (Dampf)} = ZnSO_4 . 7 H_2O$$

bewirkt; ein kleinerer dagegen den Zerfall weiter gehen läßt.

In den vorigen Fällen handelt es sich zwar um einen Druck, der schließlich die Reaktion hemmt und zurückdrängt, nur ist es nicht der einfach mechanische Druck, der wirksam ist. Ein entsprechender Luftdruck, z. B. von 18 Atmosphären, würde im ersterwähnten Falle die Wirkung von Zink auf Schwefelsäure nicht hemmen. Was hier entgegenwirkt und sich auch als Druck äußert, ist eine bestimmte Wasserstoffkonzentration, wie eine bestimmte Wasserdampfkonzentration bei den Hydraten. Und so wenden wir uns in dritter Linie zu denjenigen Fällen, die für das Messen der treibenden Kraft speciell geeignet sind, und wo ein Druck, gleichgültig, ob er vom Wasserstoff oder von einem Kolben ausgeübt wird, die Reaktion hemmt, resp. zurücktreibt. Es handelt sich dann um die in sogen. kondensierten Systemen ohne jede Gasentwickelung vor sich gehenden Umwandlungs-

Digitized by Google

erscheinungen, wie dieselben z. B. (S. 18) für den Schwefel beschrieben wurden, und die bekanntlich darauf hinauskommen, dafs je nach der Temperatur im Gleichgewicht:

$$S_{\text{rhombisch}} \rightleftarrows S_{\text{monosymmetrisch}}$$

eine totale Verwandlung im einen oder im anderen Sinne stattfindet, und zwar derart, dafs oberhalb 95,6°, d. h. der sogen. Umwandlungstemperatur, monosymmetrischer Schwefel entsteht. Diese Verwandlung läfst sich jedoch, wie S. 18 erwähnt, durch Anwendung eines bestimmten Druckes hemmen und durch einen noch höheren Druck in entgegengesetzter Richtung führen und, was für unseren jetzigen Zweck wesentlich ist, dieser Druck (p in Kilogramm pro Millimeter), welcher also gerade die „treibende Kraft" im Gleichgewicht hält, steht in einfacher Beziehung zu anderen Gröfsen, wie es die Gleichung auf S. 18 angiebt:

$$Avd.p = q\frac{d.t}{P}.$$

Darin ist v die Volumvermehrung (in Kubikm.) bei Umwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel, q die dabei absorbierte Wärme, P ist die absolute Umwandlungstemperatur und die Gleichung sagt aus, dafs bei einer Temperatur, die um $d.t$ die Umwandlungstemperatur übersteigt, ein Druck von $d.p$ (Kilogramm pro Quadratm.) die Umwandlung gerade zurückhält.

Die Gleichung, eine direkte Folge, oder vielmehr Ausdruck des zweiten Hauptsatzes (wie S. 18 erörtert), ist wiederholt geprüft worden. Zunächst entspricht sie vollständig dem Gesetz, welches auch die Schmelzpunktsverschiebung durch Druck beherrscht, q ist hier die latente Schmelzwärme, v die Volumvermehrung beim Schmelzen. Von Reicher wurde dann obiger Ausdruck beim Schwefel experimentell bestätigt, während Mallard und Le Chatelier[1]) dasselbe thaten für die Umwandlung des Jodsilbers, das bei 146° von hexagonal regulär wird. Roozeboom[2]) schliefslich hat die

[1]) Journ. de Phys. [2] 4, 305. — [2]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 5, 358.

Digitized by Google

Gleichung bestätigt für die Schmelzung des Hydrats $BrH.2H_2O$ bei $-11{,}3^0$, welche wohl im chemischen Zerfall ihren Grund hat.

Diese thermodynamisch begründete und experimentell bestätigte Gleichung läfst sich nun aber zur Beantwortung unserer Frage nach der treibenden Kraft anwenden. Sie bestimmt nicht nur die Kraft oder den Druck, welche eine Umwandlung noch eben besiegen kann, oder diejenige, welche die Umwandlung gerade hemmt und zurückdrängt, sondern sie zeigt auch, und dabei gestaltet sich die Formulierung einfacher, wie grofs die Arbeit ist, welche die Umwandlung leisten kann. Dieselbe ist bei $d.t$ oberhalb der Umwandlungstemperatur:

$vd.p$ in Kilogrammmetern oder $Avd.p$ in Kalorien,

drücken wir dieselbe durch $d.E$ aus, also

$$d.E = Avd.p,$$

so wird:

$$d.E = q\,\frac{d.t}{P}.$$

Diese Arbeit $d.E$ hat nun aber noch eine etwas allgemeinere Bedeutung; diese Arbeit war diejenige, welche die Umwandlung leistet, falls sie den Grenzgegendruck besiegt, den Druck also, den sie noch gerade oder eben nicht mehr bewältigen kann. Unter diesen Umständen findet aber die Umwandlung umkehrbar „reversibel“ statt, und so wird $d.E$ die konstante, völlig bestimmte Gröfse, welche die Umwandlung bei gegebener Temperatur im Maximum als Arbeit leisten kann, ob nun die Gegenwirkung ein Druck oder etwas anderes ist und wie auch die Reaktion vor sich geht. Denn, denken wir uns dafs die Reaktion in anderer Weise stattfindet, indem man z. B. zunächst den Schwefel löst und dann in anderer Form auskrystallisieren läfst, auch irgend eine Maximalgegenwirkung in den Weg gelegt, die also noch gerade besiegt wird und wobei die Umwandlung demnach ebenfalls umkehrbar vor sich geht. Könnte nun in dieser Weise eine andere Arbeitsmenge $d.E \pm \triangle$ gewonnen werden, so würde sich ein umkehrbarer Kreisprozefs bei konstanter Temperatur ausführen lassen, mit einem Arbeitsgewinn $\pm \triangle$, indem

Digitized by Google

das eine Mal $d.E \pm \triangle$ gewonnen und bei der Rückverwandlung $d.E$ verloren geht. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, nach welcher die gebildete Arbeitsmenge dem Temperaturfall $d.t$ proportional ist, schliefst aber Arbeitsbildung oder Aufwand in diesen Fällen aus; sie macht also $\triangle$ unbedingt zu Null und damit $d.E$ konstant, wodurch die anfangs betonte Bestimmtheit in der „treibenden Kraft“ ihre schärfere Formulierung erhält. Das Spiel der Affinitäten vermag in einem gegebenen Körper oder Körpersystem eine ganz bestimmte Arbeit zu leisten, bis zum Eintritt des Gleichgewichtes, eine Arbeit, die sich in bestimmten Fällen einfach ausdrücken läfst und zur treibenden Kraft in einfacher Beziehung steht, wenigstens in denjenigen Fällen, wie gerade bei den Umwandlungserscheinungen, wo von Augenblick zu Augenblick dasselbe stattfindet und also die treibende Kraft während des ganzen Prozesses sich nicht ändert.

Da hierdurch die obige Gleichung eine mehr allgemeine Bedeutung bekommt, sei deren Inhalt vermittelst einer graphischen Darstellung durchsichtig gemacht. Nehmen wir einfachshalber an, dafs q sich mit der Temperatur nicht ändert, so ergiebt sich die Integration von:

$$Pd.E = qd.t$$
$$PE = qt + \text{Konst.},$$

worin für $t = 0$, auch $E = 0$, also:

$$PE = qt \quad \text{oder} \quad E = q\frac{t}{P}.$$

Darin ist E die Arbeit, welche bei t^0 oberhalb der Umwandlungstemperatur geleistet werden kann.

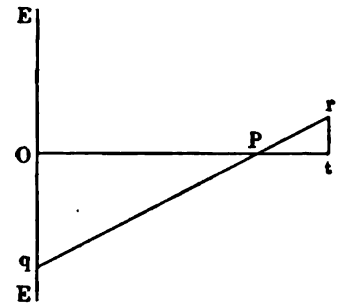
Tragen wir also auf zwei Achsen OE und Ot (Fig. 58) resp. $Oq = q$ und $OP = P$ auf, so ist die Gerade qP in deren Fortsetzung Pr Ausdruck der Arbeit, welche die Bildung des monosymmetrischen Schwefels oberhalb 95,6° erzeugen kann. Diese Arbeit ist z. B. tr bei einer Temperatur $Pt = t$ oberhalb 95,6°. Die graphische Darstellung gewährt nun aber auch einen Einblick in die Konsequenzen der obigen Gleichung, die durch das Experiment nicht so leicht nachzuweisen sind und die mit der Zeichenumkehr in P zusammenhängen. Unterhalb P kehrt das Zeichen

Digitized by Google

von E um, d. h. die Verwandlung in *rhombischen* Schwefel kann jetzt Arbeit leisten; deren Menge ist durch die Gerade qP gegeben, aber da jetzt Kontraktion eintritt, kann durch angewandten Druck diese Arbeit nicht zur Geltung kommen. Zu deren Erhaltung wäre also ein anderer Mechanismus auszudenken, aber der zu erhaltende Betrag liegt nach Obigem fest.

Kehren wir jetzt mit der Fig. 58 zu den Reaktionsgeschwindigkeiten zurück, so liegt eine leicht ersichtliche Beziehung vor:

Fig. 58.



Ist die Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, Null, wie bei 95,6° in P, so ist auch die Geschwindigkeit Null; eine Umkehrung im Zeichen dieser Arbeitsgröfse geht mit einer Umkehr im Zeichen der Geschwindigkeit Hand in Hand: während oberhalb 95,6° monosymmetrischer aus rhombischem Schwefel entsteht, findet unterhalb Umgekehrtes statt. Zusammenfassend geht also die Reaktion in der Richtung einer möglichen Arbeitsleistung vor sich [1]). Beurteilen wir auch noch, inwiefern die Wärmeentwickelung den Sinn, worin die Reaktion vor sich geht, beherrscht, so sehen wir, dafs nur unterhalb 95,6° der Vorgang so stattfindet, dafs sie Wärme erzeugt, oberhalb 95,6° aber umgekehrt.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist hiermit wenigstens so viel erreicht, dafs in der Maximalarbeit E, welche die Reaktion leisten kann, eine Fundamentalgröfse vorliegt, mit deren Zeichen und Nullwerden die Geschwindigkeit gleichen Schritt hält.

Um über die Geschwindigkeitsgröfse etwas schliefsen zu können, ist jedoch Mitberücksichtigung der „hemmenden Wirkung“ notwendig, was auf dem Gebiete der Elektricitätslehre schon mit einigem Erfolg geschehen kann.

---

[1]) Wie schon oben betont, ist das Zeichen der totalen Arbeit nur bedingend für dasjenige der treibenden Kraft, falls der Vorgang von Anfang bis Ende derselbe bleibt.

Digitized by Google

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Elektrische Affinitätsmessung[1]).

Bei Betrachtung der Elektricitätsentwickelung, welche eine Reaktion veranlassen kann, können wir bei den eben beregten Umwandlungserscheinungen bleiben, da es eben in letzter Zeit[2]) gelungen ist, die dabei frei kommende Arbeit auf elektrischem Wege zu messen. Zunächst sei bemerkt, dafs die elektromotorische Kraft, welche eine Umwandlung erzeugt, der „treibenden Kraft" in dem Sinne entspricht, dafs eine gleiche und entgegengesetzte elektromotorische Kraft die Umwandlung vollkommen hemmt, indem dann die Stromintensität nach dem Ohmschen Gesetz = 0 wird und also nach Faraday die den Strom begleitende und verursachende Reaktion aufhört; eine gröfsere elektromotorische Kraft würde die Reaktion im umgekehrten Sinne vor sich gehen lassen, falls nur in den Elektroden die Produkte vorhanden sind, wie sie sich beim Stattfinden der Umwandlung bilden. Elektromotorische Kraft ist also bei Reaktionen, die Elektricität erzeugen, vollkommen vergleichbar mit Druck bei denjenigen, die von Volumzunahme begleitet sind, und die von einer gegebenen Reaktion erzeugte elektromotorische Kraft entspricht gerade dem Grenzgegendruck. Verfolgen wir jetzt, wie eine oberhalb und unterhalb bestimmter Temperatur im entgegengesetzten Sinne stattfindende Umwandlung derart geleitet werden kann, dafs sie notwendig mit einer Elektricitätsentwickelung Hand in Hand geht, und wählen wir dazu die an der Temperaturgrenze 39° gebundene Zersetzung und Rückbildung von Zinksulfat ($ZnSO_4 . 7H_2O$) entsprechend dem Symbol:

$$ZnSO_4 . 7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6H_2O + H_2O.$$

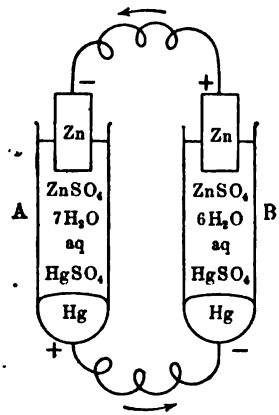
Zwei Glasgefäfse A und B, Fig. 59, sind dann zu verwenden, von denen jedes ein Elektrodenpaar enthält; die eine,

[1]) Siehe Ostwald, Das Chemometer, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 399. — [2]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 53; Cohen und Bredig, l. c. 14, 535; Cohen, Bredig und van't Hoff, l. c. 16, 453; Baur, l. c. 18, 180; Dorn und Völlmer, Wied. Ann. 60, 468.

Digitized by Google

obere Elektrode ist ein Stück metallisches Zink, die andere, untere, Quecksilber mit Merkurosulfat überschichtet. Das eine Gefäfs A enthält dann angefeuchtetes $ZnSO_4.7H_2O$; das andere B dagegen angefeuchtetes $ZnSO_4.6H_2O$. Wiewohl nur bei 39° beide Hydrate im angefeuchteten Zustande stabil sind, läfst sich dennoch unter Vorsichtsmafsregeln, denjenigen entsprechend, welche beim Arbeiten mit übersättigten Lösungen innezuhalten sind, also Verschluſs (mit Siegellack) der beiden Gefäfse nach oben, auch bei anderen Temperaturen als 39° mit den beiden Systemen arbeiten. Zur Darstellung des Hexahydrats in B ist dann einfach eine genügend lange Erwärmung dieses Gefäfses oberhalb 39° notwendig. Das Ganze wird nun in den Thermostaten gestellt und in der Umgebung von 39° beobachtet. Es tritt dann in den beiden Gefäfsen Sättigung an resp. $ZnSO_4.7H_2O$ und $ZnSO_4.6H_2O$ ein, welches Eintreten durch Rühren mit nicht in der Zeichnung Fig. 59 angegebenem Rührer beschleunigt werden kann. Dabei stellt sich das S. 58 beschriebene Verhalten ein: die Lösung der stabilen Modifikation ist die verdünntere, also unterhalb 39° die von $ZnSO_4.7H_2O$ in A, oberhalb 39° die von $ZnSO_4.6H_2O$ in B. Bei 39° sind beide Lösungen gleich. Diese Differenz gleicht sich nun elektrisch aus, indem die konzentriertere Lösung, sagen wir in B, also unterhalb 39°, ihr Salz als Ionen abgiebt, das Zink am Zinkstück, das SO_4 am Quecksilber, unter Bildung von Merkurosulfat; das Zink in B wird also positiv geladen, das Quecksilber negativ. Umgekehrtes findet in A statt: unter Abgabe von Zink als positive Ionen bekommt das Zink eine negative Ladung, unter Abgabe von SO_4 als negative Ionen aus Merkurosulfat wird das Quecksilber durch Aufnahme von positiv geladenen Quecksilberionen positiv. Durch einen Strom im Sinne der in Fig. 59 angegebenen Pfeile gleichen sich schliefslich

Fig. 59.



Digitized by Google

die betreffenden Elektricitätsmengen aus. Daran ist aber die Umwandlung:

$$ZnSO_4.6H_2O + H_2O = ZnSO_4.7H_2O$$

gebunden, denn die Fortnahme des Zinksulfats aus der Lösung in B hat, da die Sättigung bestehen bleibt, Übergang in Lösung, also Verschwinden von $ZnSO_4.6H_2O$ zur Folge; während die Aufnahme von Zinksulfat durch die Lösung in A Ausscheidung von $ZnSO_4.7H_2O$ notwendig macht.

Wird nun die elektromotorische Kraft des die Umwandlung begleitenden Stromes gemessen, und berechnet, wieviel Arbeit ($d.E$) (in Kalorieen ausgedrückt) in dieser Weise in elektrischer Form durch die Umwandlung einer gegebenen Zinksulfatmenge geleistet wird, so bekommt man:

$$d.E = q\frac{d.t}{P},$$

worin q die Wärme, welche bei der Umwandlung derselben Zinksulfatmenge erzeugt wird, P die absolute Umwandlungstemperatur, $d.t$ die Entfernung vom Umwandlungspunkt bedeuten. Die Fig. 58 (S. 177) giebt also auch von dieser elektrischen Arbeitsleistung eine graphische Vorstellung, die auch Ausdruck ist vom experimentellen Befund.

Für die Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit hat nun aber der eben betrachtete Fall den Vortheil, dafs nicht nur die „treibende Kraft", „Affinität", sich als elektromotorische Kraft berechnen und messen läfst, und dasselbe auch mit der davon geleisteten Arbeit $d.E$ der Fall ist, sondern auch die Geschwindigkeit, womit die betreffende Reaktion stattfindet, läfst sich aus anderen Daten und Gesetzen feststellen.

Die berechenbare und bekannte elektromotorische Kraft erzeugt ja einen Strom, dessen Intensität durch das Ohmsche Gesetz feststeht:

$$I = \frac{E}{W};$$

hierin ist W der Widerstand, äufsere und innere. Der äufsere Widerstand läfst sich aber beliebig klein machen, und so wird W eine Gröfse, die nur von den Elektroden, deren Entfernung

Digitized by Google

und der Beschaffenheit der Lösung abhängt, meſsbar also nach bekannten Methoden.

Nach dem Faradayschen Gesetz findet dann bei bekannter Intensität in gegebener Zeit eine ganz bestimmte Zinksulfatausscheidung statt, was also eine berechenbare Reaktionsgeschwindigkeit in sich schlieſst. Hiermit ist wenigstens in einem speciellen Falle die Natur der anfangs (S. 171) beregten Hemmung, welche den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion bedingt, erörtert; sie hängt hier mit der Leitfähigkeit eines Elektrolyten zusammen, also mit der Geschwindigkeit, womit im betreffenden Medium, unter Einfluſs treibender, hier elektrischer Kräfte, die Bewegung erfolgt.

3. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in nicht kondensierten Systemen (verdünnten Gasen oder Lösungen).

Im Vorhergehenden wurde der einfache Fall betrachtet, daſs die Umwandlung eine vollständige ist und daſs von Anfang bis zu Ende in qualitativer Hinsicht keine Änderung eintritt. Die treibende Kraft ist dann während der ganzen Umwandlungsperiode dieselbe und hängt also eng zusammen mit der Arbeit, welche die Umwandlung zu leisten vermag. In zweiter Linie handelt es sich jetzt um die Reaktionen, bei deren Stattfinden nicht nur eine quantitative, sondern auch eine qualitative Änderung, und zwar eine Konzentrationsänderung, stattfindet. Die „treibende Kraft“ ist jetzt von Augenblick zu Augenblick verschieden und kann schlieſslich Null werden unter Eintreten von einem chemischen Gleichgewichtszustande.

Wie die im Vorigen erörterten Fälle mit Schmelzen und Erstarren vergleichbar waren und die dort beregten Geschwindigkeiten mit der Erstarrungsgeschwindigkeit, so hat man hier bei der physikalischen Erscheinung des Verdampfens anzuknüpfen, welche auch, entsprechend der eben beregten Änderung der „treibenden Kraft“, allmählich langsamer vor sich geht, bis auf Eintreten des Gleichgewichts, hier bekanntlich erreicht, wenn der Dampfdruck bis zum Maximalwert angestiegen ist.

Digitized by Google

In diesen Fällen scheint die Geschwindigkeit beherrscht zu werden durch die Differenz von zwei Konzentrationsfunktionen der beiden sich ineinander verwandelnden Stoffzustände oder Systeme; Funktionen, deren Gleichheit den eintretenden Gleichgewichtszustand bedingen. Die Geschwindigkeit ist der betreffenden Differenz proportional, falls keine sonstige ändernde Faktoren während der Umwandlung auftreten [1]).

Bei dem Akt des Verdampfens liegt die Sache am einfachsten: Gleichgewicht ist eingetreten, falls die vom verdampfenden Körper ausgehende Maximaltension (P) der Tension des betreffenden Dampfes (p) gleich ist; die Geschwindigkeit des Verdampfens ist der Differenz dieser beiden Werte proportional, auf welche Beziehung bekanntlich das Psychrometer von August beruht, also:

Gleichgewichtsbedingung . . . . $P = p$,
Verdampfungsgeschwindigkeit . . . $k(P - p)$.

Eine ganz entsprechende Beziehung wurde von Noyes und Whitney [2]) für die Lösungsgeschwindigkeit bei Benzoësäure und Bleichlorid gefunden, indem dieselbe sich proportional der Differenz zwischen Sättigungskonzentration (C) und jeweilig vorhandener Konzentration (c) herausstellt:

Gleichgewichtsbedingung . . . . $C = c$,
Lösungsgeschwindigkeit . . . . . $k(C - c)$.

Diese Beziehungen entsprechen ganz denjenigen, welche bei chemischen Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen, gefunden wurden.

Gehen wir von der S. 102 abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung aus:

$$\Sigma nl.C = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_2'^{n_2'}\ C_2''^{n_2''}\ \ldots}{C_1'^{n_1'}\ C_1''^{n_1''}\ \ldots} = K,$$

worin C sich auf die Konzentrationen der Körper, C_1 die vom ersten, C_2 die vom zweiten System beziehen; n auf die Molekül-

[1]) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 65, 66, 68. Guldberg und Waage, Journ. f. pr. Chem. 19, 83. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik 1897, S. 247. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689.

Digitized by Google

zahl, zu welcher diese Körper sich an der Reaktion beteiligen. Die Funktion der beiderseitigen Konzentrationen, deren Gleichheit das Gleichgewicht bedingt, ist dann:

Gleichgewichtsbedingung $K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots = C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots$

und die Geschwindigkeit zeigt sich der Differenz proportional:

Reaktionsgeschwindigkeit $k\,(K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots - C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots)$,

wie u. a. aus den jetzt zu beschreibenden Versuchen von Meyer und Bodenstein [1]) mit Jodwasserstoff hervorgeht. Nur ist zu berücksichtigen, dafs diese Gleichung, wie die Gleichgewichtsbedingung, womit sie zusammenhängt, blos für genügende Verdünnung richtig sein kann.

Die schon von Hautefeuille [2]) und eingehender von Lemoine [3]) untersuchte teilweise Zersetzung des Jodwasserstoffs ist in neuerer Zeit Ziel einer erschöpfenden Untersuchung seitens der oben genannten Autoren geworden. Diese letzteren Versuche, welche hier speciell zu benutzen sind, umfassen auch die doppelte hier verlangte Aufgabe: das Studium der Gleichgewichtserscheinung einerseits und dasjenige der Geschwindigkeit anderseits.

Die Untersuchungen, welche sich auf das Gleichgewicht beziehen, sind schon im wesentlichen auf S. 105 erwähnt. Wir entnehmen daraus, dafs sich die obige Gleichung bestätigt fand. Dieselbe erhält für das in Rede stehende Gleichgewicht:

$$2JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

die einfache Form:

$$C_{J_2} C_{H_2} = K C_{JH}^2,$$

worin für 440° der Wert von K zu 0,02 gefunden wurde.

Es sei jetzt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs hinzugezogen. Ein System von zusammenhängenden Glaskugeln, deren verbindende Rohrteile zum nachträglichen leichten Abschmelzen halbwegs kapillar verjüngt waren, wurde zunächst durch Wasserstoff von Luft befreit. Dies Gas spülte schon vor Eintritt in die Kugeln durch die wässerige Lösung von Jodwasserstoff (dargestellt aus den Elementen), welche nach Einstellen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 56; 22, 1. — [2]) Compt. rend. 64, 608. — [3]) Ann. de Chim. et de Phys. [5] 12, 145.

Digitized by Google

des Wasserstoffstromes erhitzt wurde; das entwickelte Gas strömt dann über roten Phosphor und Phosphorpentoxyd in die Kugeln, bis sämtlicher Wasserstoff daraus verdrängt ist. Nach Abschmelzen werden die Kugeln während mehrerer Stunden in Schwefeldampf (440°) erhitzt, nach bekannten Zeitintervallen abgekühlt und untersucht. Die Geschwindigkeit, proportional der Differenz beider Glieder der obigen Gleichung nehmend, haben wir:

$$-\frac{d.C_{JH}}{d.t} = k\,(K\,C_{JH}^2 - C_{J_2}\,C_{H_2}).$$

Ist die anfangs vorhandene Menge JH 1 Grammmolekül in V Liter; sind nach t Stunden x Grammmoleküle verschwunden, so wird:

$$C_{JH} = \frac{1-x}{V},\quad C_{J_2} = C_{H_2} = \frac{x}{2V},$$

und demnach

$$\frac{d.x}{d.t} = \frac{k}{4V}\{4K(1-x)^2 - x^2\},$$

also:

$$\frac{d.x}{4K(1-x)^2 - x^2} = \frac{k}{4V}\,d.t,$$

und nach Integration

$$\frac{1}{2a}\,l\cdot\frac{a(1-x)+x}{a(1-x)-x} = \frac{kt}{4V} + \text{Konst.},$$

worin

$$a = 2\sqrt{K} = 2\sqrt{0{,}02} = 0{,}282;$$

für $t = 0$ ist $x = 0$, also:

$$\text{Konst.} = 0,$$

somit mufs der Ausdruck

$$\frac{1}{t}\,log\cdot\frac{1+2{,}55\,x}{1-4{,}55\,x}$$

während des Reaktionslaufes bei ungeändertem Volumen konstant sein.

Folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten:

t (Stunden)	x	$\frac{1}{t}\,log\cdot\frac{1+2{,}55\,x}{1-4{,}55\,x}$
5	0,0235	0,0149
15	0,0755	0,0171
60	0,19	0,0178

Digitized by Google

B. Reaktionskinetik.

Der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k\,(C_2'^{n_2'}\,C_2''^{n_2''}\ldots - K\,C_1'^{n_1'}\,C_1''^{n_1''}\ldots)$$

bei Umwandlungen, die zu einem schliefslichen Gleichgewichtszustande führen, läfst sich vereinfachen für den Fall, dafs es sich um unbegrenzte oder scheinbar unbegrenzte Reaktionen handelt. Das Gleichgewicht entspricht dann dem gänzlichen Vorherrschen von einem der beiden Systeme; wählen wir dazu dasjenige, wovon die Konzentrationen durch C_1 vorgestellt sind, so wird dies Vorherrschen im Endzustande bedingt durch einen äufserst geringen Wert von K; das zweite Glied im obigen Ausdruck fällt damit fort und der Geschwindigkeitsausdruck wird:

$$k\,C'^{n'}\,C''^{n''}\ldots$$

Derselbe sei jetzt auf specielle Fälle angewandt und experimentell geprüft.

1. Die monomolekulare Reaktion. (Zersetzung des Arsenwasserstoffs.)

Der einfachste Fall, den obiger Ausdruck in sich schliefst, bezieht sich darauf, dafs es sich nur um die Änderung einer einzigen Konzentration handelt, und auch der Wert des Exponenten n gleich eins ist. Wir haben dann den mathematischen Ausdruck:

$$-\frac{d\,.\,C}{d\,.\,t} = k\,C.$$

Chemisch umschrieben handelt es sich um denjenigen Fall, dafs nur ein einziger Körper sich total oder nahezu total verwandelt durch eine Reaktion, die sich im einfachen Molekül abspielt, wie beim Zerfall von Arsenwasserstoff nach der Gleichung:

$$\mathrm{AsH_3} = \mathrm{As} + 3\,\mathrm{H}.$$

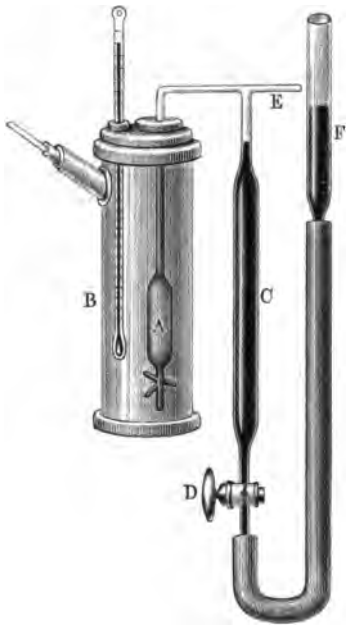
Die betreffende Umwandlung ist als monomolekular bezeichnet, und die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge ist nach obigem

Digitized by Google

Ausdruck der vorhandenen Menge proportional. Dasselbe liefs sich auch ohnehin bei einem derartigen Vorgange erwarten.

Der Apparat, der zur Feststellung des Reaktionsganges benutzt wurde, hatte ein Reservoir A (Fig. 60), worin durch eine Kapillare E, nach Evakuieren, das Arsenwasserstoffgas eingeführt wird. Vor der Lampe wird E dann zugeschmolzen. Die Bestimmung der Menge und der zersetzten Menge findet durch Messung des Druckes bei bekanntem Volumen und bekannter Temperatur statt. Dazu ist in C Quecksilber und, indem A neben das Thermometer in Wasser gestellt ist, wird der Hahn D geöffnet und durch Heben oder Senken von F das Quecksilberniveau in C auf eine markierte Höhe gebracht. Die Niveaudifferenz in C und F giebt dann, unter Berücksichtigung des Barometerstandes, den Druck des Gases in A bei bestimmten Volum- und Temperaturverhältnissen an.

Fig. 60.



Damit steht aber die Menge des Arsenwasserstoffs in einfachem Zusammenhange. Da bei der Zersetzung zwei Moleküle des Gases drei Moleküle Wasserstoffgas bilden, neben festem Arsen, steigt der Druck durch die Zersetzung im Verhältnis von 2:3. Waren also Konzentration und Druck anfangs C_0 und P_0, ist der Druck nach t auf P_t gestiegen, so hängt damit die Konzentration C_t des noch vorhandenen Arsenwasserstoffs in folgender Weise zusammen:

$$P_t = P_0 + \frac{1}{2} P_0 \frac{C_0 - C_t}{C_0},$$

also:

$$C_t = C_0 \left(3 - \frac{2 P_t}{P_0}\right).$$

Digitized by Google

Wird nun die Grundgleichung integriert, so entsteht:

$$-l.C_t = kt + \text{Konst.},$$

und für $t = 0$:

$$-l.C_0 = \text{Konst.},$$

also:

$$l \cdot \frac{C_0}{C_t} = kt,$$

und demnach:

$$\frac{1}{t} l \cdot \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t} = k.$$

Die folgende Tabelle enthält das Versuchsresultat, erhalten beim Erhitzen in Diphenylamindampf (310°):

Zeit in Stunden t	Druck in Millimetern P	k
0	784,84	—
3	878,5	0,0908
4	904,05	0,0905
5	928,02	0,0908
6	949,28	0,0905
7	969,08	0,0906
8	987,19	0,0906

Die chemische Bedeutung des gefundenen Wertes $k = 0{,}0906$ erhellt aus der Beziehung:

$$-\frac{d.C}{Cd.t} = k.$$

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist derart, dafs, falls man während einer Stunde die Arsenwasserstoffmenge konstant erhält, also durch Beifügung die umgewandelte Menge ersetzt, dann ist bei 310° vom anfangs vorhandenen zerlegt 0,0906, d. h. 9,06 Proz. Es sei hinzugefügt, dafs der langsame Gang einer derartigen monomolekularen Reaktion beweist, dafs nicht alle Moleküle eines Gases im selben Zustande sich befinden, sonst würde entweder keines zerfallen oder alle gleichzeitig. Dies Verhalten erinnert also an Maxwells Auffassung, dafs in einem derartigen Gase sämtliche Temperaturen um den Mittelwert vertreten sind.

2. Die bimolekulare Reaktion.

Gehen wir jetzt schrittweise weiter, so handelt es sich zunächst um den Fall, dafs eine einzige Konzentration sich ändert,

Digitized by Google

daſs jedoch der betreffende Körper eine Umwandlung erleidet, wozu das Zusammenwirken zweier Moleküle notwendig ist. Der Geschwindigkeitsausdruck wird dann:

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC^2.$$

Ein derartiger Fall scheint in der Zersetzung des Jodwasserstoffs vorzuliegen:

$$2JH = J_2 + H_2,$$

und S. 184 zeigte sich auch, daſs dann die Quadratform den Versuchen zu entsprechen scheint; nur verwickelt sich der Reaktionsgang dadurch, daſs es nicht bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs kommt.

Ein zweiter Fall, worin auch zwei Moleküle, jetzt aber verschiedener Körper, eine Rolle spielen, der also auch als bimolekular zu bezeichnen ist, liegt in der Verseifung, z. B. von Äthylacetat durch Natron, vor:

$$C_2H_3O_2C_2H_5 + NaOH = C_2H_3O_2Na + C_2H_5OH.$$

Da hier die beiden reagierenden Moleküle verschieden sind, treten in der Grundgleichung zwei Konzentrationen auf, C_{I} und C_{II}. Die Geschwindigkeit kann nach Belieben durch $-\frac{d.C_{\text{I}}}{d.t}$ oder $-\frac{d.C_{\text{II}}}{d.t}$ vorgestellt werden, da die Abnahme von Natron und Äthylacetat Molekül für Molekül, also mit gleicher Geschwindigkeit, vor sich geht.

Die von Warder[1]), Reicher[2]), Ostwald[3]) und Arrhenius[4]) ausgeführten Versuche bestehen darin, daſs z. B. $^1/_{20}$ Normal-Kali und $^1/_{20}$ Normal-Äthylacetat dargestellt werden. Die diese Flüssigkeiten enthaltenden Flaschen läſst man zur Vorwärmung (gut verschlossen) mehrere Stunden im Thermostaten stehen. Vor dem Versuche gieſst man 50 ccm von jeder Flüssigkeit in eine vorgewärmte Flasche und schüttelt die Mischung gut. Bei der Beobachtung wurden 10 ccm dieser Versuchsflüssigkeit abgemessen

[1]) Berl. Ber. 14, 1361. — [2]) Liebigs Ann. 228, 257; 238, 276. — [3]) Journ. f. pr. Chem. [2] 35, 112. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.

Digitized by Google

und dann möglichst kurz vor der Beobachtungszeit unter die Bürette gebracht. Vier Sekunden vor der Beobachtungszeit wurde der Bürettenhahn geöffnet und man liefs Säure in starkem Strome zufliefsen, bis zur vollständigen Neutralisation etwa 10 Proz. fehlten. (Die nötige Menge konnte man nämlich vorher sehr gut auf 10 Proz. genau schätzen.) Das beschriebene Ausfliefsen forderte ziemlich genau acht Sekunden. In den folgenden 10 bis 15 Sekunden konnte man die zur vollständigen Neutralisation nötige Säure durch vorsichtiges Zusetzen sehr genau bestimmen. Auch kann man eine bekannte überschüssige Säuremenge ausfliefsen lassen und zurücktitrieren.

Die Benutzung der Versuchsdaten ergiebt sich am besten aus der Reaktionsgleichung, beim Integrieren von:

$$-\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = k\,C_{\mathrm{I}}\,C_{\mathrm{II}}$$

erhalten. Die Konzentration C_{I} ist der Alkalititer im gegebenen Augenblick; C_{II} ist dann der Titer des Esters im selben Momente und ergiebt sich als Differenz von C_{I} und dem nach vollständiger Umwandlung zurückbleibenden Alkalititer C_∞; ist Ester im Überschufs genommen, so ist, was die Bestimmung umständlicher macht, der betreffende Rest nach Abschlufs der Reaktion zu ermitteln; derselbe ist dann offenbar C_{I} beizufügen, um C_{II} zu erhalten. Nehmen wir den ersten Fall, Alkaliüberschufs, also:

$$C_{\mathrm{II}} = C_{\mathrm{I}} - C_\infty \quad \text{und} \quad -\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = k\,C_{\mathrm{I}}(C_{\mathrm{I}} - C_\infty),$$

dann ergiebt Integration:

$$\frac{1}{C_\infty}\,l \cdot \frac{C_{\mathrm{I}}}{C_{\mathrm{I}} - C_\infty} = kt + \text{Konst.};$$

für $t = 0$ sei $C_{\mathrm{I}} = C_0$:

$$\text{Konst.} = \frac{1}{C_\infty}\,l \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_\infty},$$

$$\frac{1}{C_\infty}\,l \cdot \frac{C_{\mathrm{I}}(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_{\mathrm{I}} - C_\infty)} = kt,$$

woraus:

$$k = \frac{1}{C_\infty t}\,l \cdot \frac{C_{\mathrm{I}}(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_{\mathrm{I}} - C_\infty)}.$$

Digitized by Google

Es sei bemerkt, dafs die Anfangskonzentration durchaus nicht diejenige zu sein braucht, welche nach der Mischung besteht; man kann in jedem anderen Moment anfangen und thut sogar gut, das erste für die Rechnung benutzte Resultat nicht unnötig schnell nach dem Mischen zu ermitteln. Aus Reichers bei 9,6° gethanen Versuchen sei jetzt eine Reihe vorgeführt. Je 100 ccm der Alkali-Estermischung wurden genommen und der Titer T in $^1/_{24,83}$ ccm Normal-Flüssigkeit ausgedrückt. Es wird dann:

$$\frac{C_1 (C_0 - C_\infty)}{C_0 (C_1 - C_\infty)} = \frac{T_1 (T_0 - T_\infty)}{T_0 (T_1 - T_\infty)}$$

und

$$C_\infty = T_\infty \frac{N}{100} = \frac{T_\infty}{2483}.$$

Falls als Konzentrationseinheit, wie immer, das Kilogrammmolekül pro Kubikmeter, oder das Grammmolekül pro Liter, demnach hier die Normalität, genommen wird:

Zeit in Minuten t	Titer des Gemisches T	k
0	61,95	—
4,89	50,59	2,31
11,36	42,40	2,33
29,18	29,35	2,28
∞	14,92	—

Die Bezeichnung der Konstante k geht hervor aus der Beziehung:

$$k = - \frac{d . C_1}{C_1 C_{11} d . t} = 2{,}3.$$

Ist $C_1 = C_{11} = 1$, also die Lösung normal an Alkali und Ester, so wird, falls das Umgewandelte ersetzt wird, in einer Minute eine Menge verseift, die der 2,3fachen der ursprünglich vorhandenen entspricht. Die Reaktion geht also sehr schnell vor sich.

Es sei bemerkt, dafs die Reaktionsgleichung auch aus kinetischen Überlegungen hervorgeht, indem man berücksichtigt, dafs zur Vollziehung der Umwandlung ein Zusammentreffen der sich angreifenden Molekülpaare notwendig ist, die Zahl der Zusammenstöfse ist also voraussichtlich dem Umwandlungsbetrage proportional. In der Volumeinheit ist nun diese Zahl sowohl der

Digitized by Google

vorhandenen Alkalimenge als Estermenge resp. C_{I} und C_{II} proportional, und wir erhalten demnach:

$$-\frac{d.C_{\text{I}}}{d.t} = k\,C_{\text{I}}\,C_{\text{II}}.$$

Auch die Einschränkung auf verdünnte Systeme (Lösungen oder Gase), die schon aus dem Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsgesetz hervorging (S. 183), bewährt sich bei dieser kinetischen Ableitung, denn die Proportionalität der Zahl von Zusammenstöfsen mit C_{I} und C_{II} ist nur im Grenzfall zu erwarten, wo der von den Molekülen eingenommene Raum gegen den Totalraum verschwindet, was ebenfalls nur bei unendlicher Verdünnung stattfindet. Praktisch sind bei Zehntelnormalität und darunter die betreffenden Bedingungen erfüllt.

3. Die trimolekulare Reaktion.

Falls drei Moleküle zur Vollziehung einer Reaktion notwendig sind, lassen sich drei Fälle unterscheiden, je nachdem die Moleküle alle gleich, zwei davon gleich oder alle verschieden sind.

Hat man mit Gleichheit zu thun, so ist eine Geschwindigkeit proportional C^3 zu erwarten, in den beiden anderen Fällen resp. proportional $C_{\text{I}}^2\,C_{\text{II}}$ und $C_{\text{I}}\,C_{\text{II}}\,C_{\text{III}}$.

Wiewohl, wie nachher zu erörtern ist, die mehrmolekularen Reaktionen zu den grofsen Seltenheiten gehören, kann doch von jedem der obigen drei Fälle ein Beispiel vorgeführt werden.

1. Sind die Moleküle gleich, so bietet sich die Cyamelidbildung aus Cyansäure:

$$3\,CNOH = C_3N_3O_3H_3,$$

worauf nachher zurückzukommen ist.

2. Sind nur zwei der reagierenden Moleküle gleich, so hat man die Umwandlung von Eisenchlorid und Zinnchlorür[1]):

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4.$$

3. Für den Fall der Ungleichheit sämmtlicher Moleküle liegt die Untersuchung von Noyes und Wason vor[2]) über die von

[1]) Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 546. — [2]) Ebend. 22, 210.

Digitized by Google

Hood[1]) studierte Umwandlung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure. Es handelt sich also hier um die Gleichung:

$$-\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = k\,C_{\mathrm{I}}\,C_{\mathrm{II}}\,C_{\mathrm{III}}.$$

Die Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und die Menge x des verschwundenen Eisenchlorürs durch Permanganat mit den bei Anwesenheit von Chlor notwendigen Vorsichtsmafsregeln ermittelt. Sind dann A, B und C die anfangs vorhandenen Mengen von $FeCl_2$, ClO_3K und ClH, ausgedrückt in den Mengen, worin sie sich gegenseitig umwandeln, so sind nach t noch resp. $A-x$, $B-x$ und $C-x$ vorhanden, und obige Gleichung gestaltet sich zu: $\frac{d.x}{d.t} = k(A-x)\,(B-x)\,(C-x)$,

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{C-A}\left\{\frac{1}{A-B}\,l\cdot\frac{A-x}{B-x} + \frac{1}{C-B}\,l\cdot\frac{B-x}{C-x}\right\} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{t(C-A)}\left\{\frac{1}{A-B}\,l\cdot\frac{B(A-x)}{A(B-x)} + \frac{1}{C-B}\,l\cdot\frac{C(B-x)}{B(C-x)}\right\} = k.$$

Wir lassen hier eine Reihe folgen und wählen, da dann die Rechnung sich bedeutend vereinfacht, einen Fall, worin $A = B = C$ ist. Die Grundgleichung wird dann:

$$\frac{d.x}{d.t} = k(A-x)^3,$$

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{2(A-x)^2} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{2A^2} = \text{Konst.},$$

also:

$$\frac{1}{2(A-x)^2} - \frac{1}{2A^2} = \frac{x(2A-x)}{2A^2(A-x)^2} = kt$$

oder

$$\frac{x(2A-x)}{(2A^2A-x)^2t} = k.$$

[1]) Philos. Mag. [5] 6, 371; 8, 121; 20, 323. Siehe auch Schlundt und Warder über Einwirkung von JK, $KClO_3$ und ClH, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 674; 20, 625.

Digitized by Google

Im gewählten Fall (bei 20°) war $A = B = C = 0{,}1$, d. h. entsprechend der Oxydationsgleichung:

$$6\,FeCl_2 + KClO_3 + 6\,HCl = 6\,FeCl_3 + KCl + 3\,H_2O$$

war die Salzsäure 0,1 normal, während $FeCl_2$ und $KClO_3$ einem zehntelnormalen Reduktions- resp. Oxydationswert entsprachen:

Zeit in Minuten	$10\,x$	$10\,(A - x)$	k
0	0	1	—
5	0,048	0,952	1,04
15	0,122	0,878	0,99
35	0,238	0,762	1,03
60	0,329	0,671	1,01
110	0,452	0,548	1,06
170	0,525	0,475	1,01

4. Bestimmung der Molekülzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt.

Die verschiedenen Formen, welche die Gleichungen annehmen, je nachdem es sich um die Umwandlung des einzelnen Moleküls oder die Zusammenwirkung von deren resp. zwei oder drei handelt, erlaubt umgekehrt einen Rückschluſs auf die Zahl der zusammenwirkenden Moleküle, falls dieselbe unbekannt ist.

Im wesentlichen handelt es sich dann um zwei Methoden. Einmal läſst sich die Reaktion in deren zeitlichen Verlauf bei konstantem Volumen wie oben verfolgen, das andere Mal wird der Einfluſs berücksichtigt, welchen Volumänderung auf die Geschwindigkeit des Vorganges hat.

Die erste Methode ist aus dem Vorhergehenden leicht ersichtlich. Man hat bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs nur die bimolekulare Gleichung anzusetzen, was durch die Art des Vorganges nicht ausgeschlossen ist, da derselbe folgenderweise vor sich gehen kann:

$$2\,AsH_3 = 2\,As + 3\,H_2.$$

Statt der Beziehung:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C$$

wäre dann:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C^2$$

Digitized by Google

die Grundgleichung, und konstant wäre der Ausdruck:

$$\frac{C_i}{t}\left(\frac{1}{C_t}-\frac{1}{C_0}\right)$$

statt:

$$\frac{1}{t}l.\frac{C_0}{C_t},$$

welcher letztere konstant gefunden wurde.

So einfach dieses Merkmal sich, theoretisch betrachtet, zeigt, so zweideutig sind oft dessen Anweisungen, da in vielen Fällen während der Reaktion ändernde Einflüsse sich entwickeln, deren Wirkung das Reaktionsbild gänzlich verzerrt.

Völlig überlegen ist deshalb die andere, zweite Methode, welche sich auf den verschiedenen Einfluſs einer Volumänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit gründet. Stellen wir dazu die Gleichungen neben einander:

$$-\frac{d.C}{d.t}=kC, \quad -\frac{d.C}{d.t}=kC_iC_{ii}, \quad -\frac{d.C}{d.t}=kC_iC_{ii}C_{iii}.$$

Gehen wir jetzt vom Volumen v auf V, so wird die Geschwindigkeit sich, je nach dem Falle, ändern resp.

$$\left(\frac{d.C}{d.t}\right)_v : \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_V = V:v \quad \text{oder} \quad V^2:v^2, \quad \text{schlieſslich} \quad V^3:v^3,$$

was, falls nur V und v stark auseinander gehen, Differenzen bedingt, die jede die Reaktion störende Anomalie übersteigen. Sofort läſst sich auch die Molekülzahl n, d. i. der obige Exponent 1, 2 oder 3 berechnen, indem berücksichtigt wird, daſs sich die Konzentration mit dem Volumen umgekehrt proportional ändert, also:

$$C_v : C_V = V : v,$$

und somit:

$$n=\frac{log\cdot\left(\frac{d.C}{d.t}\right)_v - log\cdot\left(\frac{d.C}{d.t}\right)_V}{log.c_v - log.c_V}.$$

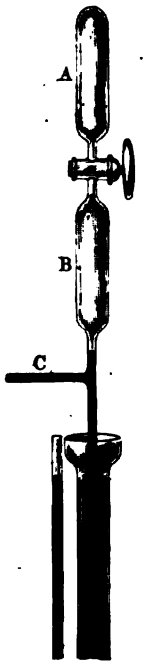
Ein derartiger Versuch zum Feststellen der Molekülzahl, welche bei der Bildung des Cyamelids aus Cyanursäure eine Rolle spielt:

$$n\,CNOH = C_nN_nO_nH_n,$$

Digitized by Google

sei hier erwähnt. Der Apparat (Fig. 61) enthält Cyansäure in *B* und ist luftleer in *A*. Dieser Zustand wurde erreicht, indem in *C* anfangs feste Cyanursäure gebracht und dies Rohr mit der Luftpumpe verbunden war. Nach Evakuieren von beiden Abteilungen *A* und *B* wurde der zwischen beiden befindliche Hahn geschlossen, dann *C* von der Luftpumpe abgeschmolzen. Durch Erhitzen der Cyanursäure füllte sich dann *B* mit Cyansäure an, und schliefslich liefs man das Quecksilber in der unteren Eprouvette so hoch ansteigen oder senkte den Apparat so tief, dafs *C* von *B* durch Quecksilber abgeschlossen war. Die Reaktion geht nun bei Zimmertemperatur ruhig vor sich; für konstantes Volumen wird durch Regulierung des Quecksilberniveaus in der Eprouvette gesorgt. Die Konzentration der jeweils vorhandenen Cyansäure wird aus dessen Druck bei gegebenem Volumen ermittelt, indem man das Quecksilber in der Eprouvette vor der Ablesung durch einen unteren, in der Zeichnung nicht abgebildeten Hahn abfliefsen läfst, bis das Quecksilberniveau unterhalb *B* im Apparate sich auf einer bestimmten Marke eingestellt hat. Ist die Geschwindigkeit bestimmt, so verdoppelt man das Reaktionsvolumen durch Öffnen des Hahnes zwischen *A* und *B* und bestimmt die Geschwindigkeit nochmals:

Fig. 61.



Zeit in Stunden t	Konzentration C	$\frac{log \cdot \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_v - log \cdot \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_V}{log.c_v - log.c_V}$
23	188,84 153,46	2,9
20	79,01 76,04	

Die Umwandlung ist also wahrscheinlich trimolekular. Hinzugefügt sei, dafs auf ähnlichem Wege Noyes und Wason (S. 191) die trimolekulare Natur der Einwirkung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure bestätigt haben.

Digitized by Google

In einer Hinsicht läfst sich die Methode der Molekülzahlbestimmung noch erweitern; wird in der Form:

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC_{\text{I}}^{n_{\text{I}}}C_{\text{II}}^{n_{\text{II}}}$$

in irgend einer Weise eine Konzentration, z. B. C_{II}, festgelegt (sie kann z. B. den anderen gegenüber sehr grofs gemacht werden), so fällt C_{II} aus dem Ausdruck weg, und derselbe wird:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k_{\text{I}}C_{\text{I}}^{n_{\text{I}}}, \text{ worin } k_{\text{I}} = kC_{\text{II}}^{n_{\text{II}}}.$$

Derselbe erlaubt jetzt, die Zahl der Moleküle zu bestimmen, womit der Bestandteil, worauf sich C_{I} bezieht, in Reaktion tritt. Auf diese Weise machte es Ewan[1]) wahrscheinlich, dafs bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd der Sauerstoff sich mit dem Koefficienten $^1/_2$ beteiligt, was auf eine Wirkung von gespaltenem Sauerstoff (Atomen, Ionen) hinweisen mag.

Schliefslich noch die allgemeine Bemerkung, dafs sich beim Bestimmen der Molekülzahl, soweit untersucht, herausstellte, wie die Reaktionsmechanismen im allgemeinen überaus einfach sind und fast immer mono- oder bimolekular verlaufen. Drückt also eine Gleichung das Zusammenwirken mehrerer Moleküle aus, um dem Vorgange quantitativ zu entsprechen, so ist sie wahrscheinlich eine Zusammenfassung mehrerer nacheinander sich abspielender Vorgänge. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wasserstoffsuperoxyd:

$$2\,HJ + H_2O_2 = J_2 + 2\,H_2O$$

zeigte sich z. B. nicht tri-, sondern bimolekular[2]), und findet demnach wahrscheinlich stufenweise statt, wobei der erste Vorgang bimolekular ist, z. B.:

$$HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O,$$
$$HJO + JH = H_2O + J_2.$$

In einigen Fällen ist diese Vermutung eines einfachen und stufenweisen Reaktionsvorganges durch den Versuch direkt be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 321; van't Hoff, l. c. 16, 413; Jorissen, l. c. 22, 34, 54; 23, 667. — [2]) Noyes, l. c. 18, 131.

Digitized by Google

stätigt. So die Verbrennung von Phosphorwasserstoff (PH_3), welche im ganzen genommen durch die Gleichung:

$$2\,PH_3 + 4\,O_2 = P_2O_5 + 3\,H_2O,$$

und also als hexamolekular vorgestellt wird. Van der Stadt[1]) wies in diesem Falle nach, dafs das erste Stadium bimolekular ist und beim gegenseitigen Angriff im verdünnten Zustande, falls die Gase langsam ineinander diffundieren, scharf der folgenden Gleichung entspricht:

$$PH_3 + O_2 = PO_2H + H_2,$$

indem sich metaphosphorige Säure und Wasserstoff in theoretischer Menge bilden.

Smithells und Dent[2]) fanden entsprechend bei der Cyanverbrennung, im ganzen durch einen trimolekularen Vorgang vorstellbar:

$$C_2N_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2,$$

dafs dieser Vorgang im ersten Stadium bimolekular verläuft:

$$C_2N_2 + O_2 = 2\,CO + N_2,$$

indem die betreffende Menge Kohlenoxyd entsteht.

Ganz dasselbe fanden Bone und Cain[3]) für die Acetylenverbrennung, heptamolekular nach:

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das erste Stadium entspricht aber wiederum einem bimolekularen Vorgange, der von Kohlenoxyd- und Wasserstoffbildung begleitet ist:

$$C_2H_2 + O_2 = 2\,CO + H_2.$$

Kinetisch ist eine derartige Seltenheit mehrmolekularer Umwandlungen erklärlich. Die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle, und dann noch geeigneter Art, ist eine überaus geringe, und so wird, wenn nur irgend möglich, die Umwandlung fortschreiten durch dasjenige, was im vereinzelten Molekül, oder beim Zusammentreffen deren zwei, vor sich gehen kann.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 322. Inaug.-Diss. Amsterdam 1893. — [2]) Journ. chem. soc. trans. 1894, p. 603. — [3]) l. c., Trans. 71, 26.

Digitized by Google

5. Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante.

Falls man die Gleichgewichtsbedingung, wie S. 183, durch die Gleichung:

$$C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots = K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots$$

vorstellt, und darin K als Gleichgewichtskonstante bezeichnet, so ist noch eine Beziehung zwischen derselben und der oben eingeführten Geschwindigkeitskonstante k hervorzuheben. Diese Beziehung geht aus der Gleichung hervor, falls man sich ein Gleichgewicht denkt ohne überschüssig vorhandene Körper; um ein Beispiel zu wählen, handle es sich um:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,ClH + O_2.$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist dann offenbar:

$$C_{ClH}^4 C_{O_2} = K C_{Cl_2}^2 C_{H_2O}^2.$$

Sind nun keine überschüssige Körper vorhanden, also Cl_2 und H_2O, sowie ClH und O_2 in Verhältnissen, wie sie der Umwandlung entsprechen, so entstehen einfache Beziehungen zwischen den Konzentrationen:

$$C_{ClH} = 4\,C_{O_2} \quad \text{und} \quad C_{Cl_2} = C_{H_2O}.$$

Wir können nun aber durch die Wahl der Konzentrationseinheit eine weitere Vereinfachung einführen, indem nicht die molekulare Menge, sondern die in der Gleichung eine Rolle spielende Menge, also resp. $2\,Cl_2$, $2\,H_2O$, $4\,ClH$ und O_2 als Einheit gewählt wird. Dann hat man nur mit zwei Konzentrationen zu thun, die man als Konzentration des ersten und zweiten Systems durch resp. C_1 und C_2 vorstellen kann. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$C_2^{n_2} = K C_1^{n_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

worin

$$n_2 = n_2' + n_2'' + \cdots$$

und

$$n_1 = n_1' + n_1'' + \cdots$$

Bemerkt sei, dafs die jetzige Gleichgewichtskonstante nicht

Digitized by Google

immer der früheren gleich ist. Nennen wir erstere K_1 und letztere K_2, so besteht die Beziehung:

$$n_1'^{n_1'} n_1''^{n_1''} \ldots K_1 = n_2'^{n_2'} n_2''^{n_2''} \ldots K_2.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich nun aber ebenfalls zu:

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC^n,$$

worin unter Umständen die Konstante k von der früher benutzten differieren kann, wie es mit der Gleichgewichtskonstante der Fall war. Also ist für die reciproken Reaktionen, als deren Resultat das Gleichgewicht aufzufassen ist:

$$-\frac{d.C_2}{d.t} = k_2 C^{n_2}$$

und

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k_1 C^{n_1}.$$

Indem nun bei obiger Wahl der Einheiten die Konzentrationsabnahme des ersten Systems eine gleich grofse Konzentrationszunahme des zweiten veranlafst, wird in der dem Gleichgewicht zustrebenden Mischung die Totalgeschwindigkeit:

$$\frac{d.C}{d.t} = k_2 C_2^{n_2} - k_1 C_1^{n_1}.$$

Dieselbe mufs beim Gleichgewicht offenbar Null sein, somit:

$$k_2 C_2^{n_2} = k_1 C_1^{n_1} \ldots\ldots\ldots 2)$$

Durch Kombination von 1) und 2) erfolgt:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Also die Gleichgewichtskonstante entspricht bei geeigneter Wahl der Konzentrationseinheiten dem Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten.

Dieselbe Beziehung läfst sich in einfacher Weise kinetisch herleiten, indem ausgegangen wird von den beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten, die durch deren Gleichheit den Zustand des Gleichgewichts herbeiführen. Diese Geschwindigkeiten sind

Digitized by Google

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k_1 C_1^{n_1}$$

und

$$-\frac{d.C_2}{d.t} = k_2 C_2^{n_2},$$

deren Gleichheit fordert also:

$$k_1 C^{n_1} = k_2 C^{n_2},$$

was nichts anderes als die Gleichgewichtsbedingung ist, worin $\frac{k_1}{k_2}$ statt K.

Es sei diese Beziehung an einem Falle geprüft, wo die experimentelle Bestimmung der entgegengesetzten Geschwindigkeit mit Untersuchung des Gleichgewichts Hand in Hand ging. Es handelt sich dabei um eine Untersuchung von Knoblauch[1]) über die Bildung von zusammengesetztem Äther:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_5OH = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Die Werte von n sind hier alle gleich eins, was die theoretische Behandlung sehr erleichtert. Die Geschwindigkeit der Esterbildung wurde bestimmt bei 25°, indem 3,001 g Essigsäure auf 50 ccm gebracht wurden, mit einer Mischung von Alkohol und Wasser im Molekularverhältnis, die zur Beschleunigung der Reaktion etwas Salzsäure enthielt. Ein Liter dieser Flüssigkeit enthält in Grammmolekülen 1 Essigsäure und 12,756 Alkohol resp. Wasser. Aus der ersten Reaktionsperiode, worin die Geschwindigkeit noch ziemlich konstant ist, also wenig beeinflufst von Konzentrationsänderung und Reaktionsprodukt, läfst sich k_1 ermitteln, aus der Esterbildungsgeschwindigkeit ($\Delta C_{Ester} : \Delta t$):

Zeit in Minuten	ΔC_{Ester}	$\frac{\Delta C_{Ester}}{\Delta t}$
0	0	
44	0,1327	0,00302
53	0,1628	0,00307
62	0,1847	0,00298
70	0,2128	0,00304

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 268. Siehe auch Küster, l. c. 18, 161.

Digitized by Google

also:

$$\frac{\Delta C_{Ester}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0{,}00303.$$

Indem nun

$$\frac{d.C_{Ester}}{d.t} = k_1 C_{Säure} C_{Alkohol}$$

ist, und

$$C_{Säure} = 1,\ C_{Alkohol} = 12{,}756,$$

wird:

$$k_1 = \frac{0{,}00303}{12{,}756} = 0{,}000238.$$

Die Geschwindigkeit der Esterzersetzung wurde bestimmt in einer Flüssigkeit, die pro Liter 1 Grammmolekül Äthylacetat und 12,215 Alkohol resp. Wasser enthält, und ebensoviel Salzsäure wie im vorigen Versuch. Die Ergebnisse waren:

Zeit in Minuten	$\Delta C_{Säure}$	$\frac{\Delta C_{Säure}}{\Delta t}$
0	0	
		0,000996
78	0,0777	
		0,001003
86	0,0862	
		0,000989
94	0,093	

also:

$$\frac{\Delta C_{Säure}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0{,}000996.$$

Indem nun

$$\frac{d.C_{Säure}}{d.t} = k_2 C_{Ester} C_{Wasser}$$

ist, und

$$C_{Ester} = 1,\ C_{Wasser} = 12{,}215,$$

wird:

$$k_2 = \frac{0{,}000996}{12{,}215} = 0{,}0000815.$$

Die Gleichgewichtskonstante K in der Beziehung:

$$C_{Ester} C_{Wasser} = K C_{Säure} C_{Alkohol},$$

welche also gleich $\frac{k_1}{k_2}$ sein soll, wurde aus dem Endzustande beim ersten Versuch festgestellt, wo die Esterbildung im Maximum 0,7144 Grammmolekül pro Liter betrug. Also waren:

$$C_{Ester} = 0{,}7144, \qquad C_{Wasser} = 12{,}756 + 0{,}7144,$$
$$C_{Säure} = 1 - 0{,}7144, \quad C_{Alkohol} = 12{,}756 - 0{,}7144,$$

Digitized by Google

demnach:

$$K = \frac{0{,}7144 \times 13{,}4704}{0{,}2856 \times 12{,}0416} = 2{,}84,$$

während:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0{,}000238}{0{,}0000815} = 2{,}92.$$

6. Natur der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmenden Wirkungen.

Wie anfangs bemerkt, ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit als das Resultat zweier Faktoren zu betrachten, welche resp. als „treibende Kraft“ und „hemmende Wirkung“ bezeichnet wurden. Um letztere handelt es sich jetzt und, da dieselbe sich durchaus nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt bringen läfst und auch wohl von Fall zu Fall ganz verschiedener Natur ist, empfiehlt es sich hier, an der Hand bestimmter Thatsachen schrittweise vorzugehen.

a. Natur der hemmenden Wirkungen bei physikalischen Zustandsänderungen.

α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung. Richtet man sich hier zu den beiden fundamentalen gegenseitigen Änderungen von fest zu flüssig einerseits, zur Dampfbildung und Kondensation anderseits, so ist aus beiden Erscheinungen ein ganz bestimmter Faktor hervorzuheben, welcher die Geschwindigkeit beeinflufst.

Beim Schmelzen und Erstarren ist wesentlich, dafs die hemmende Wirkung beim Schmelzen fehlt und die Geschwindigkeit dort also der Wärmezufuhr proportional ist; ein fester Körper läfst sich mit anderen Worten nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen. Bekanntlich ist die von Carnelley für das Eis aufgestellte entgegengesetzte Behauptung durch den Versuch widerlegt, und gelingt es trotz kräftigster Wärmequelle nicht, dasselbe über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Wichtig ist hier die Thatsache, dafs Unterkühlung von Flüssigkeiten unter den Schmelzpunkt bekanntlich erreichbar ist, und dafs sich sogar Messungen

Digitized by Google

von Erstarrungsgeschwindigkeiten [1]) bei gegebener Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes anstellen lassen. Die Ursache, der Zeitaufwand im letzteren Falle, hängt wahrscheinlich mit der notwendigen Molekularorientirung beim Erstarren zusammen, welche Bewegung selbstverständlich Zeit beansprucht, während beim Schmelzen die Molekularstellung bleiben kann und nur eine kleine Volumänderung erfolgt.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Bei der Verdampfung und Kondensation tritt ein zweiter Faktor auf, welcher die Geschwindigkeit beherrscht; es sind hier die den verschiedenen räumlichen Entfernungen entsprechenden Bewegungen, die zu machen sind, um entweder den gröfseren Dampfraum anzufüllen oder umgekehrt. Die Geschwindigkeit wird hier also mit bedingt von Erscheinungen, die ins Gebiet der Diffusion fallen.

γ) Kapillare Einflüsse. Noch ein dritter Faktor ist bei diesen physikalischen Umwandlungen zu erörtern; es ist die Anwesenheit der ersten kleinen Menge vom Umwandlungsprodukt, welche wenigstens beim Erstarren und bei der Kondensation notwendig ist. Die hierdurch veranlafsten Beschleunigungen liegen wohl auf dem Gebiete der Kapillarwirkungen. Hinzugefügt sei, dafs wahrscheinlich beim Dampf oberhalb einer gewissen Dichte spontan Kondensation erfolgt, und eine Flüssigkeit unterhalb einer gewissen Temperatur spontan erstarrt. So läfst sich nach Ostwald [2]) Phenol (Schmelzp. 37,5°) nicht unter 24° abkühlen, ohne fest zu werden. Er unterscheidet deshalb stabilen, metastabilen und labilen Zustand; nur im letzteren findet unbedingt Umwandlung statt.

b. Natur der hemmenden Wirkungen bei chemischen Zustandsänderungen.

Wie sich immer die physikalischen Änderungen beim Vergleich mit den chemischen als die einfacheren herausstellen, treten auch bei der chemischen Umwandlung sämtliche „hem-

[1]) Gernez, Journ. d. Phys. [2] 2, 159. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289.

Digitized by Google

menden Wirkungen", die schon auf physikalischem Gebiete sich zeigten, beim Studium der Reaktionsgeschwindigkeit mitunter als Störungen des normalen Reaktionsganges auf.

α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung ist bei chemischen Änderungen offenbar eine tiefer gehende und führt wie im Knallgase Zustände von scheinbarem Gleichgewicht herbei, die auch durch Berührung mit dem stabilen Körper nicht geändert werden. Ihr Analogon auf physikalischem Gebiete finden sie wohl in den stark unterkühlten, amorph erstarrten Flüssigkeiten, z. B. Glassorten. Vergleicht man jetzt mit diesen physikalischen Umwandlungen des Schmelzens und Erstarrens die entsprechenden Änderungen auf chemischem Gebiete, und zunächst die halbwegs liegenden Änderungen der Krystallform, z. B. beim Schwefel, so ist einerseits charakteristisch, daſs auch oberhalb der Umwandlungstemperatur rhombischer Schwefel bestehen kann, während feste Körper nicht über deren Schmelzpunkt erhitzbar sind. Seine Erklärung findet dies wohl darin, daſs im ersten Falle der oberhalb der Umwandlungstemperatur gebildete Zustand durch eine bestimmte Molekularorientierung bedingt ist. In zweiter Linie ist zu bemerken, daſs, während derartige Änderungen der Krystallform bei ziemlich weichen Körpern, wie z. B. Chlorkohlenstoff (C_2Cl_6), Ammoniumnitrat u. s. w., schnell vor sich gehen, dieselben bei härteren Körpern auf einen Widerstand stoſsen. Schon die gegenseitigen Umwandlungen des Schwefels, speciell die Rückverwandlung in die rhombische Form, geht in der Nähe der Umwandlungstemperatur (S. 18) äuſserst langsam vor sich, und nur unter Anwendung eines Lösungsmittels, durch dessen Vermittelung die notwendige Desorientierung und Orientierung offenbar erleichtert werden kann, läſst sie sich überhaupt beobachten. Etwas weiter unterhalb der Umwandlungstemperatur findet, entsprechend dem Ansteigen der „treibenden Kraft", die Umwandlung mit gröſserer Geschwindigkeit statt; kühlt man aber weiter, unterhalb 0°, dann tritt wiederum die Hemmung in den Vordergrund [1]). Dem entsprechen, speciell auf

[1]) Ruys, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 111, 1.

Digitized by Google

dem Mineralgebiete, die zahllosen Formen (von sämtlichen dimorphen Formen wenigstens eine), die in einem Zustande von scheinbarem Gleichgewicht vollkommen beharren, wie z. B. Aragonit, indem bei gewöhnlicher Temperatur dem stabilen Zustande des Calciumkarbonats wohl Kalkspath entspricht.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Handelt es sich um Reaktionen, wobei das Zusammenwirken mehrerer Moleküle notwendig ist, so wird offenbar die Geschwindigkeit, womit dieselben sich gegeneinander bewegen, ein wesentlicher Faktor beim zeitlichen Verlauf sein. Das Lösungsmittel resp. Medium, worin die Reaktion vor sich geht, kann in dieser Hinsicht von Einfluſs sein, und dessen innere Reibung kommt dabei wohl in erster Linie zur Geltung. Da das Lösungsmittel noch in anderer Weise wirken kann, seien die diesbezüglichen Ergebnisse erst später zusammengestellt.

γ) Kapillare Einflüsse. Dieselben zeigen sich auf chemischem wie auf physikalischem Gebiete darin, daſs die Anwesenheit eines Körpers dessen Weiterbildung fördert, unter Umständen erst möglich macht, wie beim Auskrystallisieren übersättigter Lösungen und bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener krystallisierter Formen. Ein zweites Moment ist noch speciell bei der Umwandlung in Gasen mit zu berücksichtigen: die unter Kapillareinfluſs erfolgende lokale Kondensation hat bei Reaktionen, die durch Volumverkleinerung beschleunigt werden, bei polymolekularen Reaktionen also, einen beschleunigenden Einfluſs. So wirkt z. B. bei der trimolekularen Cyamelidbildung aus Cyansäure:

$$3\,CNOH = C_3N_3O_3H_3$$

die sich bildende Schicht von Cyamelid an der Gefäſswand in hohem Grade beschleunigend, während beim monomolekularen Arsenwasserstoffzerfall:

$$AsH_3 = As + 3\,H$$

die sich bildende Arsenschicht kaum merklichen Einfluſs ausübt.

δ) Hemmende Einflüsse, welche für die chemische Umwandlung charakteristisch erscheinen. Vom molekularmechanischen Standpunkte betrachtet, hat, wie bemerkt, die

Digitized by Google

chemische Umwandlung mit der physikalischen Zustandsänderung gemein, dafs erstens in den polymolekularen Reaktionen räumliche Verschiebungen notwendig sind, wie bei Verdampfung und Kondensation; dafs dann bei Umwandlungen im festen Zustande, etwa Änderung der Krystallform, Molekularorientierungen stattfinden müssen, wie beim Erstarren; und dafs speciell in den letzteren Fällen kapillare Einflüsse, Anwesenheit des zu bildenden Körpers z. B., sich geltend machen können. Sämtliche mechanische Notwendigkeiten entsprechen Einflüssen, die dem Vorgang im Wege stehen können, also hemmende Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen oder gar die Umwandlung verhindern.

Es giebt nun aber auf chemischem Gebiete noch eine ganze Reihe von Fällen, wo Körper oder Körpersysteme in ihrem Zustande beharren, wiewohl die oben beregten hemmenden Wirkungen nicht mehr vorhanden sind. Am schlagendsten zeigt dies wohl die Isomerie: man denke sich ein Isomerenpaar, wie Fumar- und Maleïnsäure, wovon letztere beim Erwärmen, bei Anwesenheit einer Spur Brom und Beleuchtung, in erstere übergeht, und also als die weniger stabile zu betrachten ist. Nimmt man sämtliche obige Hemmungen fort, bringt man z. B. Maleïnsäure in gelöstem Zustande mit Fumarsäure in Berührung, so bleibt dennoch Maleïnsäure, was sie war, und an äufserst kleine Reaktionsgeschwindigkeit ist in allen derartigen Fällen kaum zu denken. Molekularmechanisch betrachtet ist dann auch, und zwar in erster Linie, neben Molekularverschiebung und Orientierung bei chemischen Umwandlungen, Verschiebung resp. Austausch von Atomen notwendig, welche ebenso gut durch hemmende Einflüsse zurückgehalten werden kann als das Glas, um sich in den Krystallzustand, also in Réaumurporzellan, zu verwandeln.

Abgesehen von derartigen Betrachtungen, ist es wichtig, dafs mehrere, speciell neuere Experimentalergebnisse darauf hinweisen, dafs jeder Körper und jeder Körperkomplex in einem durch Umstände, wie Temperatur und Druck, scharf umschriebenen Gebiete im Zustande von sogenanntem scheinbaren Gleichgewicht

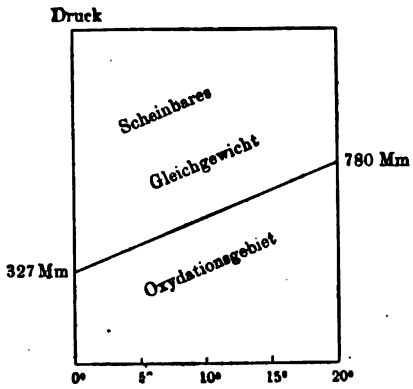
Digitized by Google

beharren kann. Die ältesten hierauf deutenden Beobachtungen beziehen sich wohl auf das Leuchten, also die Oxydation des Phosphors. Schon Davy fand, dafs oberhalb bestimmten Sauerstoffdrucks dies Leuchten aufhört und Joubert[1]) stellte diese Grenze in deren Zusammenhang mit der Temperatur genauer fest und fand, dafs das Leuchten unterhalb folgender Druckgrenzen eintritt:

Temperatur	Sauerstoffdruck	Temperatur	Sauerstoffdruck
1,4°	355 mm	9,3°	538 mm
3°	387 „	11,5°	580 „
4,4°	408 „	14,2°	650 „
5°	428 „	18°	730 „
6°	460 „	19,2°	760 „
8,9°	519 „		

Dies Resultat, graphisch eingetragen mit Hülfe zweier Achsen, einer vertikalen für den Druck, einer horizontalen für die Temperatur (Fig. 62), entspricht einer ziemlich geraden Linie, die das Zeichenfeld verteilt, in eine obere Hälfte, wo keine Oxydation, eine untere, wo dieselbe wohl stattfindet. Erstere entspricht also dem Gebiete des sog. scheinbaren Gleichgewichtes.

Fig. 62.



Entsprechende Resultate sind neulich von Hélier[2]) und Pélabon[3]) erhalten. Ersterer findet, dafs zwischen gewifsen Temperaturgrenzen die Umwandlung von Knallgas in Wasser, von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Kohlensäure eine begrenzte ist, und dafs, wie lange auch in Berührung mit glasirtem Porzellan erhitzt, im ersten Falle nicht mehr als folgender Prozentsatz bei der daneben angegebenen Temperatur sich verwandelt:

[1]) Thèse sur la Phosphorescence du Phosphore, Paris 1874. — [2]) Compt. rend. 122, I, 566. — [3]) l. c. 124, 860.

Digitized by Google

Temperatur	Grenze	Temperatur	Grenze
180°	0,04 Proz.	433°	30,81 Proz.
200°	0,12 „	498°	56,38 „
239°	1,3 „	620°	84,52 „
260°	1,6 „	637°	85,65 „
331°	9,78 „	825°	96,1 „
376°	25,11 „	845°	Explosion
416°	35,7 „		

Pélabon fand, dafs die Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff, welche oberhalb 325° zu einer bestimmten Mischung von Verbindung und den Elementen führt, gleichgültig, ob von ersterer oder von den lezteren ausgegangen wird, unterhalb 325° nicht zum selben Endzustande führt. Das Gleichgewicht

$$SeH_2 \rightleftarrows Se + H_2$$

wird, nach den früher entwickelten Gesetzen, durch die Bedingung

$$\frac{C_{SeH_2}}{C_{H_2}} = \frac{p_{SeH_2}}{p_{H_2}} = \frac{p_2}{p_1} = K$$

beherrscht. Dem entsprechend giebt der Autor für jede beobachtete Temperatur den erreichten Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ an:

Temperatur	Zeit des Erhitzens	Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	
		Bildung	Zersetzung
300°	212 Stdn.	0,124	0,172
300°	322 „	0,127	0,17
315°	196 „	0,164	0,185
315°	320 „	0,1625	0,1801
325°	175 „	0,187	0,193
325°	213 „	0,1882	0,192

Es sei bemerkt, dafs die hiermit umschriebene Grenze, welche das Gebiet des scheinbaren Gleichgewichts abschliefst, keineswegs festliegt. Beim Leuchten des Phosphors z. B. hängt dieselbe vom Feuchtigkeitszustande ab. Die Bildung von Knallgas anderseits hängt enge zusammen mit demjenigen, womit das Gas sich in Berührung befindet. Mitscherlich[1]) giebt z. B. die Explosionstemperatur im Glasgefäfs zu 674° statt 845° an.

Thermodynamisch läfst sich die Existenz derartiger scheinbarer Gleichgewichte möglicherweise dahin deuten, dafs die

[1]) Berl. Ber. 26, 164; siehe auch V. Meyer, l. c. S. 428.

Digitized by Google

Gesamtarbeit, welche eine Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. Sie würde das thun, falls von Augenblick zu Augenblick dasselbe stattfindet. Handelt es sich jedoch um eine Orientierung, so ist das offenbar keineswegs der Fall, und es ist sehr leicht möglich, dafs sich eine gesamte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart. Diese würden aber eben so vielen scheinbaren Gleichgewichtsformen, resp. polymorphen Zuständen oder Isomeren entsprechen.

7. Schlufsfolgerungen in Bezug auf Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Bei den vielen Einflüssen, die sich nach obigem in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit geltend machen, ist es leicht erklärlich, dafs der normale Reaktionslauf, wie er von der Gleichung

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\, C_{\mathrm{I}}^{n_{\mathrm{I}}}\, C_{\mathrm{II}}^{n_{\mathrm{II}}} \ldots$$

gefordert wird, nur unter Berücksichtigung sämtlicher Faktoren sich ungestört zeigt.

Im Vordergrunde steht die Hauptbedingung, dafs obige Gleichung nur für ziemlich weitgehende Verdünnung (praktisch Zehntelnormalität) Gültigkeit beansprucht.

Daneben stehen aber die durch den Vorgang, resp. dessen Produkte, veranlafste Störungen, welche meistens in einer anfangs auftretenden, durch die Anwesenheit der Produkte veranlafsten Beschleunigung sich zeigen. Diese Einflüsse lassen sich am geeignetsten beseitigen durch Anwendung eines Lösungsmittels, dessen überwältigende Menge dann den Einfluſs von Neuprodukten öfters in genügender Weise zurückdrängt.

Am wenigsten Erfolg haben eben aus diesem Grunde die Bestimmungen bei Gasreaktionen gehabt, wo die Produkte der Umwandlung sich in deren vollen Wirkung geltend machen können. Beseitigt sind hier bisher diese Schwierigkeiten nur für den Fall der langsamen Spaltung von Arsen- und Phosphorwasserstoff (S. 185) und für die Jodwasserstoffbildung oder dessen Zerlegung (S. 184).

Digitized by Google

§. 2. Empirisches aus der Reaktionsgeschwindigkeitslehre.

Wie einleitend (S. 170) betont wurde, handelt es sich hier um diejenigen Thatsachen aus dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich noch nicht bestimmten Gesetzen unterordnen lassen. Dabei ist jedoch eine Auswahl getroffen, indem nur dasjenige vorzuführen ist, das, soweit jetzt schon ersichtlich, in nicht allzu losem Zusammenhange steht mit demjenigen, was sich gesetzmäfsig feststellen läfst. Dem entsprechend haben wir uns auf die vier folgenden Abschnitte beschränkt:

A. Einfluſs von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

B. Einfluſs von der Temperatur.

C. Einfluſs vom Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Da es sich jetzt in erster Linie um das empirische Material handelt, sind auch die Thatsachen zunächst und ziemlich vollständig vorgeführt, während dieselben früher mehr dienten, um etwaige Gesetzmäfsigkeiten an deren Hand zu entwickeln oder zu prüfen. Daneben ist dann aber die Theorie möglichst in derjenigen Richtung entwickelt, die sich den erwähnten Thatsachen zuwendet. Ein gemeinsames Streben wird dabei immer in den Vordergrund treten, und zwar die Gleichgewichtsgesetze und damit die Thermodynamik in den Dienst der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit zu stellen.

A. Einfluſs von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Einflüsse, die nur die Geschwindigkeit, nicht das Gleichgewicht ändern.

a. Kontaktwirkung. Das Eigentümliche der Kontaktwirkung besteht bekanntlich darin, daſs bestimmte Körper eine Reaktion beschleunigen resp. einleiten, scheinbar ohne dabei sich zu ändern; wenigstens sind die betreffenden Substanzen nach

Digitized by Google

Ablauf der Reaktion in ursprünglicher Menge und ursprünglichem Zustande zurückzufinden und können dem entsprechend in unbeschränkten Mengen die Verwandlung herbeiführen.

Als empirischer und theoretischer Grundsatz ist bei derartigen Wirkungen hervorzuheben, dafs zwar die Geschwindigkeit, jedoch nicht die Gleichgewichtslage dadurch geändert wird. Lemoine[1]) fand z. B. 0,186 für die zersetzte Jodwasserstoffmenge bei 350° ohne Platinschwamm, während Hautefeuille bei dessen Anwesenheit 0,19 gefunden hatte; dasselbe wurde auch von Ditte[2]) für die Bildung des Selenwasserstoffs bei Ab- und Anwesenheit von Bimsstein im grofsen Ganzen gefunden; bei hohen Temperaturen (440°), wobei die scheinbaren Gleichgewichtszustände (S. 206) keine Rolle mehr spielen, fanden sich in Parallelversuchen ohne und mit Bimsstein resp. 45,2 und 46,82 gebildet.

Theoretisch würde man auch, bei Annahme von Einfluſs derartiger Kontaktwirkungen auf das Gleichgewicht, auf ein Perpetuum mobile stofsen, indem das eine Mal die Kontaktsubstanz weggenommen, das andere Mal zugegeben wird; ein fortwährendes Hin- und Hergehen der Umwandlung wäre davon die Folge, was zu irgend einer Arbeitsleistung ohne Temperaturerniedrigung verwendbar wäre und so in Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik käme.

Aus dieser Unfähigkeit derartiger Kontaktsubstanzen zur Bewirkung einer Gleichgewichtsverschiebung geht nun aber unmittelbar die Notwendigkeit hervor, dafs die Kontaktsubstanz, falls sie eine der beiden zu einem Gleichgewicht führende Reaktionen beschleunigt, sie das auch mit dem reciproken Vorgang thun mufs. Wird also die Jodwasserstoffzersetzung durch Platinschwamm beschleunigt, so mufs das auch mit der Bildung von Jodwasserstoff stattfinden, wie thatsächlich bestätigt wurde.

Molekularmechanisch lassen sich die Kontaktwirkungen vielleicht vergleichen mit den Lösungsmitteln bei gegenseitiger

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 1877 [5], XII. — [2]) Compt. rend. 1872, p. 980.

Digitized by Google

Umwandlung verschiedener Krystallformen, indem sie die mit der notwendigen Atomverschiebung zusammenhängenden Hemmungen heben. Es läfst sich dann erwarten, dafs sie die damit in Zusammenhang gebrachte Grenze des scheinbaren Gleichgewichts (S. 206) verschieben. Wesentlich bei der Erklärung ist auch die Rolle, welche die Kondensation bei derartigen, durch Kontakt wirkenden, im allgemeinen porösen Körpern spielen kann; sie ist wohl der Wirkung eines lokal sehr hohen Druckes vergleichbar, während beim Platinschwamm sich daran noch die unmittelbare Nähe eines gut leitenden Metalles verbindet (siehe S. 180).

b. Wirkung von Feuchtigkeitsspuren. Während schon Bunsen und Roscoe fanden, dafs auf die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung aus Chlorknallgas durch Licht die Anwesenheit ganz geringer Gasspuren einen sehr bedeutenden, hemmenden Einfluſs ausübt, wurde vor einiger Zeit [1]) die Aufmerksamkeit von neuem gelenkt auf die Wirkung der Feuchtigkeit, auch ganz geringer Spuren, bei Reaktionen, wobei der komplizierende Faktor des Lichtes keine Rolle spielt. Fand Myers, dafs Kohlenstoff in trockenem Sauerstoff nicht verbrannte, so zeigte Dixon, dafs die Kohlenoxyd-Sauerstoff-Mischung durch Trocknen über Phosphorpentoxyd ihre Endzündbarkeit einbüfst und Baker fügte eine ganze Reihe entsprechender Thatsachen auf verschiedenem Gebiete hinzu, woraus hervorgeht, dafs viele Reaktionen durch Feuchtigkeitsspuren entweder sehr beschleunigt oder erst möglich gemacht werden. Davon sei als Beispiel das Ausbleiben der NO_2-Bildung beim Zusammenbringen von trockenem Stickstoffoxyd und Sauerstoff hervorgehoben.

Da es sich wieder um ganz kleine Mengen handelt, die unverändert aus der Reaktion hervortreten, gilt auch hier dasjenige, was (S. 210) für Kontaktwirkung erörtert wurde, mit Ausnahme der damaligen Lokalisierung. Derselbe Grundsatz ist also anwendbar; die betreffenden Einflüsse wirken nicht auf das Gleichgewicht und müssen sich also auf reciproke Reaktionen

---

[1]) Dixon, Phil. Trans. 1884, 11, 629. Baker, Chem. Soc. Trans. 1885, p. 349; 1894, p. 612; Proc. 1893, p. 129; Proc. Roy. Soc. 45, 1.

Digitized by Google

in gleichem Sinne und gleichem Grade (proportionale Änderung der Geschwindigkeitskonstanten) bemerkbar machen. Dasselbe wurde auch von Baker in ganz schlagender Weise bei Vereinigung resp. Trennung von Salzsäure und Ammoniak gefunden: Vollkommen getrocknet, treten beide Gase ohne Kontraktion oder Nebelbildung zusammen, während anderseits trockenes Chlorammonium beim Verdampfen ungeänderten Chlorammoniumdampf erzeugt. Feuchtigkeit führt im ersten Falle sofort zur Vereinigung; im letzten bekanntlich zur Spaltung.

Mit der Erklärung liegt es bisher so, dafs, indem die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit in mehr als zwanzig der verschiedensten Reaktionen nachgewiesen wurde, wohl kaum an eine specifisch chemische Wirkung zu denken ist. Baker[1]) betont, dafs die durch Feuchtigkeitsspuren auftretende elektrische Leitfähigkeit (S. 180) und auch die nachher zu betonende ausnahmsweise hohe Dielektricitätskonstante des Wassers eng mit der Erscheinung zusammenhängen[2]).

2. Einflüsse, die sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Gleichgewicht wirken.

Handelt es sich um Änderung der Umgebung, worin sich eine Reaktion abspielt, indem z. B. dem Lösungsmittel andere Substanzen zugegeben werden oder gar das ganze Lösungsmittel durch ein anderes ersetzt wird, so kann, falls direkte chemische Wirkung nicht stattfindet, auch noch von Kontaktwirkung gesprochen werden in dem Sinne, dafs die beigefügte Substanz resp. das neue Lösungsmittel ungeändert nach Abschlufs der Reaktion zurückzufinden ist. Jetzt ist jedoch die Wirkung insofern eine andere, dafs es sich nicht mehr um den Einfluſs von Spuren, oder lokal wirkenden Substanzen handelt, sondern um Einflüsse, die den inneren Molekularzustand in den reagirenden Körpern ändern können, wie dies z. B. die Änderung der optischen Aktivität

[1]) Siehe auch J. J. Thomson, Phil. Mag. Oct. 1893. — [2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 531. Brühl, l. c. 18, 514.

Digitized by Google

unter Einfluſs des Lösungsmittels[1]) zeigt. Dies entspricht der Möglichkeit, der Wahrscheinlichkeit und dem thatsächlichen Auftreten von Verschiebungen des Gleichgewichts. Während man also im vorhergehenden Falle, bei Kontaktwirkung im engeren Sinne, nur mit Geschwindigkeitsänderung zu thun hatte, die bei beiden reciproken Reaktionen in gleichem Grade eintritt, gilt es jetzt Einflüssen, die sich auch auf das Gleichgewicht geltend machen und demnach die reciproke Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenem Grade ändern, und zwar derart, daſs diese ungleiche Wirkung der Gleichgewichtsverschiebung entspricht. Wir wollen also diesen doppelten Gesichtspunkt im Auge behalten und zunächst die Beobachtungen in Bezug auf Geschwindigkeitsänderung vorführen, um dann die Beziehung zum Gleichgewicht hervorzuheben.

a. Änderung der Geschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen. Der Einfluſs, speciell von Neutralsalzen, auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen. So fand Ostwald[2]), daſs die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Calcium- und Zinkoxalat durch Zusatz von Salzen beschleunigt wird, und zwar am stärksten durch K-, schwächer durch Na- und NH_4-Salze, deren Wirkung fast gleich ist, und am schwächsten durch Mg-Salze. H. Trey[3]) zeigte, daſs die Metallchloride auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure beschleunigend wirken. Der beschleunigende Einfluſs erwies sich um so gröſser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Sulfaten vermindert, und zwar wuchs hier der vermindernde Einfluſs mit dem Atomgewicht. Arrhenius[4]) untersuchte die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Basen und fand einen durchwegs erniedrigenden Einfluſs. Derselbe ist am gröſsten beim KJ und sinkt in der Reihenfolge bei KNO_3, KBr und KCl;

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen 1897, S. 146. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 23, 209. — [3]) l. c. 34, 353. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.

Digitized by Google

stärker erniedrigend wirken Na- und noch mehr Ba-Salze. Endlich zeigten Spohr[1]) und Arrhenius[2]), dafs die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in Gegenwart von Säuren durch einen Zusatz von Neutralsalzen ausnahmslos beschleunigt wird.

Sämtliche hier angeführten Untersuchungen enthalten den komplizierenden Faktor, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren und Basen zu erwarten ist: entweder wechselseitiger Verwandlung oder Änderung des Dissociationsgrades (S. 114). Einfacher in dieser Hinsicht erscheint die von Buchböck[3]) untersuchte Umwandlung des Kohlenoxysulfids durch Wasser:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Geschwindigkeitskonstante k aus der für die monomolekulare (wegen der Anwesenheit des Wassers im grofsen Ueberschufs S. 196) Umwandlung berechneten Gleichung für 24,94° (Zeit in Minuten), findet sich in der folgenden Tabelle; die betreffenden Säuren und Salze sind in Normallösungen angewandt:

A. Salze	$10^6 \frac{k}{2{,}30259}$	Innere Reibung	B. Säuren	$10^6 \frac{k}{2{,}30259}$	Innere Reibung
KNO_3 . . .	630	0,9753	Wasser . . .	527	1
KCl	609	0,9872	CH_3CO_2H .	508	1,1131
NH_4Cl . . .	579	0,9884	$CHCl_2CO_2H$	488	1,2649
$NaNO_3$ . . .	540	1,0655	H_2SO_4 . . .	469	1,0898
Wasser . . .	527	1	HCl	384	1,0671
NaCl	529	1,0973	HBr	358	1,032
$BaCl_2$ . . .	514	1,1228			
NaBr . . .	504	1,0639			
$SrCl_2$	497	1,1411			
$CaCl_2$ . . .	481	1,1563			
$HgCl_2$ . . .	460	1,2015			
LiCl	432	1,1423			

Neben den Geschwindigkeitskonstanten sind die Werte für die innere Reibung angegeben, ebenfalls von Buchböck bestimmt, als einer der Faktoren, womit die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung steht. Die Säuren wirken hemmend, die Salze zum Teil beschleunigend. Die hemmende Wirkung ist bei den ersten,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 194. — [2]) l. c. 4, 226. — [3]) l. c. 23, 123. Ein geeignetes Versuchsobjekt ist Wasserstoffsuperoxyd, dessen Umwandlung durch Salze, Säuren und Basen beeinflufst wird und das sich z. B. in ätherischer Lösung vollkommen hält (Spring, Acad. de Belg. 30, p. 32).

Digitized by Google

mit Ausnahme der Dichloressigsäure, gröſser, falls die innere Reibung geringer ist. Bei den Salzen steigt die Geschwindigkeit, ausgenommen bei Strontium- und Lithiumchlorid und beim Bromnatrium, mit der inneren Reibung an.

b. Änderung der Geschwindigkeit durch Änderung des Lösungsmittels. In dieses Gebiet fallen speciell die Untersuchungen von Menschutkin über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isopropyl- und Isobutylalkohol [1]):

$$(C_2H_3O_2)_2O + C_3H_7OH = C_2H_4O_2 + C_2H_3O_2C_3H_7.$$

Die Geschwindigkeit wurde bei 100° bestimmt, die Zeit in Minuten gemessen; eine entsprechende Untersuchung wurde mit Triäthylamin und resp. Äthyl- oder Propyljodid [2]):

$$(C_2H_5)_3N + JC_2H_5 = (C_2H_5)_4NJ$$

ebenfalls bei 100° durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle enthält die wesentlichen Resultate, woraus der Einfluſs des in der ersten Kolumne angegebenen Lösungmittels auf die Geschwindigkeit erhellt. Sie zeigt sich als eine sehr beträchtliche, indem z. B. für die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid in resp. Hexan und Acetophenon Geschwindigkeiten von 0,00018 und 0,1294 gefunden werden, im Verhältnis also von etwa 1 : 720. Neben den Geschwindigkeiten sind die auf innere Reibung, resp. Zähigkeit bezüglichen Daten angegeben, wie auch die Gröſse der Dielektricitätskonstante vom betreffenden Lösungsmittel, welche ebenfalls als häufig in naher Beziehung zur Geschwindigkeit stehend, angeführt wird. Es scheinen indes nur sehr entfernte Beziehungen vorhanden zu sein.

Zur Vervollständigung des Thatsachenmaterials sei noch hervorgehoben, daſs Hantzsch bei der Umwandlung von Isonitrosokörpern in Nitrosokörper:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{RHC - NOH} = RCH_2NO_2$$

die Wirkung der Lösungsmittel entsprechend findet, wie Wislicenus bei der Verwandlung der isomeren Formylphenylessigäther:

$$CH(OH)C(C_6H_5)CO_2C_2H_5 = CHOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5.$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 611. — [2]) l. c. 6, 41.

Digitized by Google

	Essigsäureanhydrid		$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3N$	Zähigkeit [1]	Dielektricitätskonstante [2]
	Isobutylalkohol (100°)	Isopropylalkohol (100°)	JC_2H_5 (100°)	JC_3H_7 (100°)		
Hexan	0,0877	0,0307	0,00018	—	0,00315 (20°)	1,86 (12,3°)
Heptan	—	—	0,000235	—	0,00449 (24°)	—
Xylol	0,051	0,0196	0,00287	—	—	2,57 (17°)
Benzol	0,0401	0,0148	0,00584	0,000945	0,00654 (20°)	2,26 (19°)
Chlorpropyl . . .	—	—	0,0054	—	—	—
Chlorbenzol . . .	—	—	0,0231	—	—	—
Brombenzol . . .	—	—	0,027	0,0057	—	—
α-Bromnaphtol . .	—	—	0,1129	—	—	—
Äthyläther	—	—	0,000757	—	0,0025 (20°)	4,36 (18°)
Äthylisoamyläther	—	—	0,00063	—	—	—
Phenetol	—	—	0,0212	—	0,01286 (20°)	—
Anisol	—	—	0,0403	—	—	—
Äthylacetat . . .	—	—	0,0223	—	0,00561 (20°)	5,85 (20°)
Isobutylacetat . .	—	—	0,00577	—	0,00718 (20°)	5,27 (19,5°)
Äthylbenzoat . . .	—	—	0,0259	—	0,02285 (20°)	6,04 (19°)
Isobutylalkohol .	—	—	0,0258	—	0,04112 (20°)	6,1 (18°)
Äthylalkohol . . .	—	—	0,0366	—	0,01211 (20°)	21,7 (15°)
Allylalkohol . . .	—	—	0,0433	—	—	20,6 (21°)
Methylalkohol . .	—	—	0,0516	—	0,00623 (20°)	32,5 (16°)
Benzylalkohol . .	—	—	0,133	—	0,0569 (20°)	10,6 (21°)
Aceton	—	—	0,0608	0,0116	0,01716 (20°)	21,8 (15°)
Acetophenon . . .	—	—	0,1294	0,0292	—	15,5 (17°)

Die Geschwindigkeit zeigte sich der Reihe nach abnehmend bei:

Wasser — Alkohol — Äther — Benzol — Chloroform.

Die Dielektricitätskonstanten sind resp.

75,5 21,7 4,36 2,26 4,95.

Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Jodäthyl ist die Reihenfolge:

Alkohol — Benzol — Äther.

c. Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel. Wie schon betont, hängt die Änderung, welche die

[1]) Landolt u. Börnstein. — [2]) Landolt u. Börnstein: Thwing, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 292. Drude, l. c. 23, 308.

Digitized by Google

Geschwindigkeit durch Wechsel des Lösungmittels erleidet, mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammen, welche dieser Wechsel bewirken kann. Im ganzen genommen läſst sich also die Geschwindigkeitsänderung in zwei Teile zerlegen, wovon einer auf beide reciproken Reaktionen gleich wirkend, mit den anfangs erwähnten Kontaktwirkungen auf eine Linie zu stellen ist und mit irgend einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels zusammenhängen mag. Der andere Teil, verschieden wirkend auf die reciproken Reaktionen, muſs specifischer Natur sein und mit irgend einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und reagierenden Körpern zusammenhängen. Diese Zergliederung des Einflusses vom Lösungsmittel läſst sich auch scharf formuliert aus den Gleichgewichtsbedingungen erhalten.

Sind für zwei Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, die Bedingungen des Gleichgewichts für irgend einen gegebenen Fall

$$K_a = \Sigma n l C_a \qquad \text{und} \qquad K_b = \Sigma n l C_b,$$

so ist schon S. 108 erörtert, wie diese Gleichgewichtskonstanten aus derjenigen für den Gaszustand:

$$K = \Sigma n l C$$

vermittelst der Absorptionskoëffizienten berechenbar sind. Aber auch unter sich lassen sie sich verknüpfen, indem man nur an dasjenige denkt, was stattfinden wird, falls man die Wasser- und Schwefelkohlenstofflösung der im Gleichgewicht befindlichen Körper zusammen schüttelt. Eine Verschiebung tritt dann ein, bis schlieſslich der doppelten Forderung Genüge geleistet ist, die durch das Teilungsgesetz und durch die Gleichgewichtsbedingung gestellt wird. Ersteres läuft bekanntlich darauf hinaus, daſs für die verdünnte Lösung, falls in beiden Lösungsmitteln der Molekularzustand des betreffenden Körpers derselbe ist, zwischen den Konzentrationen eines jeden Stoffes ein bestimmtes Verhältnis besteht, das als Teilungsverhältnis oder -Koëffizient bezeichnet wird. Dies Verhältnis ist aber für wenig lösliche Körper der Löslichkeit (S) proportional und so entsteht zwischen den obigen Gleichgewichtsbedingungen eine einfache Beziehung, indem:

Digitized by Google

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{S_a}{S_b}.$$

Also wird jetzt:

$$K_a - K_b = \Sigma nl.\, C_a - \Sigma nl.\, C_b = \Sigma nl \cdot \frac{C_a}{C_b} = \Sigma nl \cdot \frac{S_a}{S_b}$$

oder

$$K_a - \Sigma nl.\, S_a = K_b - \Sigma nl.\, S_b = \mathrm{K}.$$

So erhalten wir aber eine neue Gleichgewichtskonstante K, die vom Lösungsmittel nicht mehr abhängig ist, und welche sich folgenderweise berechnen läfst:

$$\mathrm{K} = K - \Sigma nl.\, S = \Sigma nl \cdot \frac{C}{S}.$$

Also dieselbe Konzentrationsfunktion tritt auf, nur ist die Einheit nicht die molekulare Menge im Lr, sondern die in gesättigter Lösung vorhandene Menge. Eine sehr einfache Beziehung verknüpft schliefslich diese neue Konstante mit der Umwandlungstemperatur (S. 58). Sind zwei kondensierte Systeme im Gleichgewicht, wie das bei dieser Temperatur der Fall ist, dann sind sie es auch in Berührung mit einem Lösungsmittel. Die Sättigungskonzentration entspricht also auch dort dem Gleichgewicht. Dann ist aber:

$$\mathrm{K} = 0.$$

Die neue Beziehung verbindet also sämtliche Gleichgewichte in Lösungsmitteln mit der Umwandlungstemperatur und auch mit dem Gleichgewicht im Gaszustande, es wird dann S die der Maximaltension entsprechende Konzentration.

Diese Schlufsfolgerung sei zunächst an der Hand eines bestimmten Beispieles entwickelt. Wählen wir dazu den einfachen Fall einer gegenseitigen Verwandlung von Isomeren, wie z. B. der S. 216 erwähnte Fall der isomeren Formylphenylessigäther:

$$CH(OH)C(C_6H_5)CO_2C_2H_5 \rightleftarrows CHOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5,$$

so ist, der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma nl.\, C = K$$

entsprechend

$$l\frac{C_1}{C_2} = K,$$

worin C_1 und C_2 die respektiven Konzentrationen sind, die in irgend einem Lösungsmittel dem Gleichgewicht entsprechen. Diese

Digitized by Google

Konzentrationen entsprechen denjenigen (S_1 und S_2) der an beiden Isomeren gesättigten Lösung für diejenige Temperatur T, wobei beide nebeneinander im Gleichgewicht bestehen, d. i. also hier die Umwandlungstemperatur, dann ist demnach

$$l \cdot \frac{S_1}{S_2} = K_T = l \cdot \frac{C_1}{C_2}.$$

Obige Beziehung sagt nun aus, daſs, während die Gleichgewichtskonstante K von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist, bei Wahl der Sättigungkonzentration als Einheit eine Gleichgewichtskonstante K erhalten wird, gegeben durch

$$l \cdot \frac{C_1}{S_1} - l \cdot \frac{C_2}{S_2} = \mathrm{K},$$

welche vom Lösungmittel unabhängig ist und für die Umwandlungstemperatur gleich Null wird.

Der so gewonnene Ausdruck läſst sich jetzt auch auf das Gebiet der Geschwindigkeiten übertragen. Das Medium übt darauf, wie erwähnt, eine doppelte Wirkung aus, deren eine mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt, deren andere vielleicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft des Mediums zurückzuführen ist. Der Einfluſs auf das Gleichgewicht verschwindet jedoch, falls man die Sättigung als Konzentrationseinheit wählt. Es liegt also auf der Hand, bei Beurteilung der Geschwindigkeitsänderung auch die Sättigung als konstant zu wählen und statt des durch die Konstante k ausgedrückten Wertes:

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k\, C_1^{n_1}\, C_{11}^{n_{11}} \ldots$$

eine Konstante k zu wählen, welche durch folgende Gleichung definiert ist:

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = \mathrm{k} \left(\frac{C_1}{S_1}\right)^{n_1} \left(\frac{C_{11}}{S_{11}}\right)^{n_{11}} \ldots$$

Bei Anwendung auf den S. 215 behandelten Fall der Kohlenoxysulfidzersetzung:

$$\mathrm{COS} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2S},$$

welche in Wasser und wässerigen Lösungen verfolgt wurde, wären dem entsprechend die Absorptionskoëffizienten (A) zu

Digitized by Google

bestimmen und die Werte von k zu vergleichen, welche aus folgendem Ausdrucke hervorgehen:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\frac{C}{A}.$$

Vielleicht tritt dann die Beziehung zur inneren Reibung klarer hervor.

Schliefslich sei noch hinzugefügt, was auf dem Gebiete der Gleichgewichtsverschiebung experimentell vorliegt. Wesentlich sind dann die Beobachtungen bezüglich des Einflufses vom Lösungsmittel auf die Molekulargröfse von Körpern, welche als Doppelmoleküle auftreten können und auf die elektrolytische Dissociation. In erster Hinsicht sei bemerkt, dafs die Karbonsäuren, die Oxime, die Alkohole u. s. w., also besonders hydroxylhaltige Körper in Kohlenwasserstoffen, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, doppeltes Molekulargewicht zeigen. Die Molekularkomplexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Äther, Ester, Acetone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociierende Medien [1]). Anderseits zeigt Wasser die bekannte Erscheinung der elektrolytischen Dissociation bei Salzen, Säuren und Alkalien; daneben stehen Methylalkohol und Ameisensäure; die anderen Flüssigkeiten haben, soweit untersucht, diese dissociierende Wirkung nur in geringem Grade [2]). Nernst [3]) bringt beide Wirkungen in Zusammenhang mit der Dielektricitätskonstante, welche für Wasser (75,5) den höchsten bekannten Wert, für die Ameisensäure (62) den nächst hohen Wert hat u. s. w. Brühl [4]) bringt dieselben in Beziehung mit dem Sauerstoffgehalt und führt sie auf freie Sauerstoffaffinitäten zurück. Thatsächlich steht dann, nach Thwing [5]), die Dielektricitätskonstante mit dem Sauerstoffgehalt im nächsten Zusammenhang. Nach den obigen Entwickelungen ist kaum zu erwarten, dafs eine einzige physikalische Eigenschaft für diese Gleichgewichtsverhältnisse entscheidend ist.

---

[1]) Siehe u. a. Beckmann, Paterno, Auwers, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 595; 21, 337. — [2]) Kablukoff, l. c. 4, 429. Wakemann, l. c. 11, 63. Zelinsky, l. c. 21, 49. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 534. — [4]) l. c. 18, 514. — [5]) l. c. 14, 298.

Digitized by Google

Auch schliefst Zanninovich-Tessarin[1]) aus einer Untersuchung mit Ameisensäure, „dafs die Ameisensäure thatsächlich ein Lösungsmittel ist, das die Salze elektrolytisch sehr stark dissociiert, und dies würde mit ihrer bedeutenden Dielektricitätskonstante übereinstimmen, aber die Säuren, die sich im Wasser fast gänzlich dissociieren, thun es in der Ameisensäure gar nicht; noch mehr, sie scheinen in derselben eine bedeutendere Molekularaggregation zu haben, als die ist, die dem einfachen Moleküle entspricht. Somit hat es den Anschein, dafs die Thatsache, dafs das Lösungsmittel eine bedeutende Dielektricitätskonstante besitzt, nicht immer für sich allein eine genügende Ursache ist, die elektrolytische Dissociation hervorzurufen und zu begünstigen. Übrigens ist die Thatsache allgemein, d. h. dafs die Ordnung der Dissociation der verschiedenen Stoffe nicht dieselbe ist in den verschiedenen Lösungmitteln, was beweist, dafs die Erscheinung der Ionisation nicht in absoluter Abhängigkeit von einer einzigen physikalischen Eigenschaft derselben sein kann, ohne auszuschliefsen, dafs der hauptsächlichste Faktor davon die Dielektricitätskonstante ist".

Für Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich, dafs die lockernde resp. dissociierende Wirkung des Mediums überall dort die Geschwindigkeit erhöhen wird, wo es sich um eine Umwandlung handelt, die gerade an der gelockerten Stelle zum Zerfall führt.

B. Einfluſs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Thatsachenmaterial.

Bestimmung und Ausdruck des Temperatureinflusses. Handelt es sich um die Feststellung von Temperatureinfluſs auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist zunächst festzustellen, ob und wann die betreffende Reaktion derart vor sich geht, dafs die Beziehung zwischen Zeit und umgewandelter Menge sich dem Ausdruck:

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k\, C_1^{n_1} C_{11}^{n_1}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 259.

Digitized by Google

anpafst. Erst wenn diese Voraufgabe erledigt ist, läfst sich k für verschiedene Temperaturen ermitteln und so ein scharfes Bild vom Temperatureinflufs erhalten.

Als Beispiel sei die Umwandlung der Dibromessigsäure in wässeriger Lösung gewählt, welche nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4Br_2 = C_4H_3O_4Br + HBr$$

vor sich geht und dem entsprechend der monomolekularen Gleichung

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC$$

Genüge leistet.

Die aus der integrierten Gleichung nach früherem (S. 187) berechneten k-Werte zeigten sich bei verschiedenen Temperaturen, wie die folgende Tabelle angiebt:

Temperatur	k (Zeit in Minuten)	Temperatur	k (Zeit in Minuten)
15°	0,00000967	70,1°	0,00169
40°	0,0000863	80°	0,0046
50°	0,000249	89,4°	0,0156
60,2°	0,000654	101°	0,0318

Diese Zahlen geben zunächst der bekannten Thatsache, dafs die Geschwindigkeit mit der Temperatur wächst, einen zahlenmäfsigen Ausdruck. Sie zeigen ebenfalls, wie grofs dieser Temperatureinflufs ist, denn bei einer Erhöhung um 86° ist die Geschwindigkeit von 0,00000967 auf 0,0318, d. i. um das mehr als Dreitausendfache angestiegen. In zweiter Linie geben diese Zahlen die empirische Hauptbeziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit wieder, welche darin besteht, dafs ein gleiches Ansteigen der Temperatur einen gleichen Geschwindigkeitsquotienten bedingt.

Wir wollen hier zunächst eine weitere empirische Beziehung anknüpfen, und zwar, dafs der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen auch von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10°, wofür es bei Dibrombernsteinsäure z. B. von 40 auf 50° gleich $\frac{0{,}000249}{0{,}0000863} = 2{,}88$ ist, ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt.

Wird diese empirische Beziehung bei den verschiedenen Reaktionen geprüft, so ist, da nicht immer Bestimmungen für

Digitized by Google

um 10° differierende Temperaturen vorliegen, zunächst die Gleichung anzusetzen, welche obige Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit angiebt, also:

$$log\ k = a + bt,$$

womit dann der Quotient für eine Temperaturdifferenz von 10° auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

hinauskommt.

Ist z. B. für die Verseifung von Äthylacetat durch Natron für k (Zeit in Minuten) gefunden:

bei 9 4° $\quad k = 2{,}307$
„ 44,94° $\quad k = 21{,}648,$

so ist:

$log\ 2{,}307 = a + 9{,}4\ b$ und $log\ 21{,}648 = a + 44{,}94\ b,$

somit:

$$b = 0{,}0274 \quad \text{und} \quad \frac{k_{t+10}}{k_t} = 1{,}89.$$

In der nebenstehenden Tabelle sind nun die so gefundenen mittleren Geschwindigkeitsquotienten zusammengestellt.

Bei weitem die meisten Reaktionen zeigen demnach durch ein Ansteigen der Temperatur um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit. Auch die Menge ausgeatmeter Kohlensäure, die Respiration bei Weizen, Lupinen und Syringe zeigt zwischen 0° und 25° eine Beschleunigung, die für 10° auf eine das Zweiundeinhalbfache der Geschwindigkeit hinauskommt.

Bedeutend mehr als Verdreifachung zeigt nur die erwähnte Enzymwirkung, d. i. die Spaltung von Salicin durch Emulsin.

Bedeutend weniger als Verdoppelung zeigt nur die Zerlegung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen, denn in der grofsen Mehrheit der bis jetzt beobachteten Fälle nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° mit steigender Temperatur ab [1]).

[1]) Die einzige bis dahin bekannte Ausnahme bildet zwar eben Arsenwasserstoff $k_{256} = 0{,}00035$; $k_{311} = 0{,}00084$; $k_{367} = 0{,}0034$. Diese Zahlen verdienen aber auch deshalb Kontrolle.

Digitized by Google

Reaktion [1]	Geschwindigkeit (Zeit in Minuten)		Quotient für 10°
$PH_3 = P + H_3$ [2]	$k_{310} = 0{,}000006$	$k_{512} = 0{,}00031$	1,2
$AsH_3 = As + H_3$ [3]	$k_{256} = 0{,}00035$	$k_{367} = 0{,}0034$	1,23
$C_2H_5O_2C_2H_5 + NaOH$ [4]	$k_{2,4} = 2{,}307$	$k_{44,94} = 21{,}648$	1,89
$C_3H_6ONH_2$ aq. [5]	65 bis 100°	—	2,12
$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$ [6]	$k_{10} = 1$	$k_{32} = 7{,}15$	2,44
$C_2H_2ClO_2Na + NaOH$ [7]	$k_{70} = 0{,}000822$	$k_{130} = 0{,}217$	2,54
$C_2H_2ClO_2$ aq. [7]	$k_{80} = 0{,}0000222$	$k_{130} = 0{,}00237$	2,55
$C_4H_4O_4Br_2$ aq. [8]	$k_{15} = 0{,}00000967$	$k_{101} = 0{,}0318$	2,65
$CH_2OHCH_2Cl + KOH$ [9]	$k_{24,5} = 0{,}68$	$k_{43,6} = 5{,}23$	2,87
$CH_3CHOHCH_2Cl + KOH$ [9]	$k_{24,5} = 4{,}9$	$k_{43,6} = 31$	2,68
$(CH_3)_2COHCH_2Cl + KOH$ [9]	$k_{24,5} = 173$	$k_{43,6} = 1100$	2,66
$(CH_3)_2COHCHClCH_3 + KOH$ [9]	$k_{24,5} = 193$	$k_{43,6} = 940$	2,7
HPO_3 aq. [10]	0 bis 61°	—	3
$NaOC_2H_5 + JCH_3$ [11]	$k_0 = 0{,}00336$	$k_{30} = 2{,}125$	3,84
Diazoamido- in Amidoazobenzol [12]	$k_{25} = 0{,}0001$	$k_{55} = 0{,}0042$	3,48
Zuckerinversion [13]	$k_{25} = 0{,}765$	$k_{55} = 35{,}5$	3,63
$OCS + H_2O$ [14]	$k_{15,05} = 0{,}00031$	$k_{40,14} = 0{,}00815$	3,68
Pflanzenrespiration [15]	0 bis 25°	—	2,5
Enzymwirkung [16]	60 „ 75°	—	7,14

Aus diesem schnellen Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Temperatur geht hervor, daſs verhältnismäſsig wenig Reaktionen sich bei leicht erreichbaren Temperaturen (0 bis 100°) zu Geschwindigkeitsmessungen eignen und entweder zu schnell oder scheinbar gar nicht vor sich gehen.

Nehmen wir den anfangs erwähnten Fall der Dibrombernsteinsäure mit der Grundgleichung:

[1]) Die durch die Formel vorgestellte Menge in Grammen pro Liter ist Konzentrationseinheit. — [2]) Kooy, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — [3]) Kooy, s. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896, 138. — [4]) Reicher, Lieb. Ann. 232, 111. — [5]) Ostwald, Journ. f. pr. Chem. [2] 27, 1. — [6]) Hood, Phil. Mag. [5] 20, 1885. — [7]) Schwab, van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, 1896, 133, 134. — [8]) van't Hoff, l. c. S. 132. — [9]) Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 356. — [10]) Sabatier, Compt. rend. 106, 63. — [11]) Hecht u. Conrad, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 473. — [12]) Goldschmidt u. Reinders, Berl. Ber. 29, 1369. — [13]) Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 195. — [14]) Buchböck, l. c. 23, 156. — [15]) Clausen, Landw. Jahrbücher 19, 894. — [16]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 433.

Digitized by Google

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC$$

und der integrierten Form

$$l\frac{C_0}{C_t} = kt,$$

so ist die Zeit zur halben Vollendung der Reaktion durch:

$$kt = l.2 = 2{,}30256 \,.\, 0{,}30103 = 0{,}693,$$

also

$$t = \frac{0{,}693}{k} \text{ Minuten,}$$

was bei 15°, für $k = 0{,}00000967$ auf 71690 Minuten, d. i. mehr als $1^1/_2$ Monate und bei 101°, für $k = 0{,}0318$ auf 22 Minuten, d. i. weniger als $^1/_2$ Stunde hinauskommt.

Es sei beigefügt, daſs bei mehrmolekularen Reaktionen die Zeitdauer sich willkürlich herabsetzen läſst, und so war es möglich, die sehr hohe Geschwindigkeit $k_{43,6} = 1100$ bei der Einwirkung von Dimethylchlorhydrin auf KOH:

$$(CH_3)_2COHCH_2Cl + KOH = (CH_3)_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH_2 + KCl + H_2O$$

zu messen. Dabei kamen eben $^1/_{100}$ normale Lösungen in Verwendung.

2. Der Einfluſs von Temperatur auf Geschwindigkeit vom theoretischen Standpunkte.

Die Geschwindigkeit im Umwandlungselement und die Erstarrungsgeschwindigkeit. Es wurde S. 180 ein Fall beschrieben, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch aus anderen Gröſsen bestimmen läſst, und zwar aus der elektromotorischen Kraft (E) des Umwandlungselementes und dessen Leitfähigkeit (L). Die Geschwindigkeit der Umwandlung (v) ist dann diesen Gröſsen proportional und ergiebt sich demnach durch:

$$v = aEL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin a eine von den Einheiten abhängige Konstante ist, die sich mit der Temperatur nicht ändert, und so hängt deren Einfluſs auf die Geschwindigkeit mit der Änderung von E und L zusammen. E hängt nach S. 176 von der Umwandlungswärme q ab durch die Beziehung:

Digitized by Google

$$E = q\frac{P-T}{P},$$

worin P die absolute Umwandlungstemperatur. Demnach läſst Gleichung (1) sich, unter Einführung einer anderen Konstante, umändern zu:

$$v = b(P-T)L,$$

worin dann L, die Leitfähigkeit, einen im allgemeinen mit der Temperatur steigenden Wert hat.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist also eine aus doppeltem Grunde ansteigende Geschwindigkeit zu erwarten, $P - T$ und L nehmen beide zu. Unterhalb findet die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne statt, beim Sinken der Temperatur liegt dann im Zunehmen von $P - T$ Grund zur Beschleunigung vor, der aber die Änderung in L entgegentritt. Soweit untersucht, zeigen die Umwandlungserscheinungen in deren Geschwindigkeitsänderung ein entsprechendes Bild. Oberhalb der Umwandlungstemperatur steigt die Geschwindigkeit regelmäſsig an, unterhalb zeigt sie sich, beim Schwefel z. B. (Umwandlungstemperatur 95,6°), anfangs ansteigend, erreicht dann bei etwa 35° einen Maximalwert, geht dann zurück und wird unterhalb 0° äuſserst klein. Genauere Bestimmungen der Geschwindigkeit wurden bei der entsprechenden Erstarrungserscheinung von Gernez[1]) für Phosphor und Schwefel, von Tammann[2]) für Benzophenon und einige organische Verbindungen angestellt. Sämtliche Körper zeigen auch das beim Schwefel gefundene Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit und wenig unterhalb des Erstarrungspunktes ist die Geschwindigkeit annähernd der Unterkühlung proportional.

Der Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen. Das bis dahin unbekannte Gesetz, welches den Einfluſs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen, also Gasen oder Lösungen, beherrscht, muſs, wie beim Einfluſs des Lösungsmittels (S. 217), denjenigen der Temperatur auf

[1]) Journ. de Phys. [2] 2, 159. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326.

Digitized by Google

das Gleichgewicht als Konsequenz enthalten. Die erledigte Klarlegung der Gesetze im letzten Falle durch den Ausdruck

$$\frac{d.K}{d.T} = \frac{d.\Sigma n l.C}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

bietet also einen Anhaltspunkt. Voraussichtlich stellt sich demnach auch hier der Temperatureinfluſs aus zwei Gliedern zusammen, die sich bei Behandlung des Einflusses vom Lösungsmittel trennen lieſsen und deren eines, verschieden wirkend auf die beiden das Gleichgewicht herbeiführenden reciproken Reaktionen, der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, während das andere die reciproken, vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinfluſst. Vom theoretischen Standpunkte läſst sich weiter darauf hinweisen, daſs die Gleichgewichtsverschiebung ausbleibt für den Fall

$$q = 0$$

und daſs demnach das Temperaturgesetz sich voraussichtlich am einfachsten herausstellt bei Reaktionen, die nicht von Wärmetönung begleitet sind; die gegenseitige Verwandlung optischer Isomeren, wie Links- und Rechtsäpfelsäure, wäre in dieser Beziehung ein Idealfall.

Bei Abwesenheit diesbezüglicher Daten handelt es sich darum, diejenige Temperaturgeschwindigkeitsfunktion zu erörtern, welche der obigen Temperaturgleichgewichtsfunktion entspricht. Letztere Beziehung sei zu diesem Zwecke derart umgeändert, daſs sie direkt die Geschwindigkeitskonstanten enthält.

Wählen wir dazu, wie auf S. 198, Konzentrationsverhältnisse, die gerade den Umwandlungsverhältnissen entsprechen, wodurch von Konzentration des ersten Systems C_I und des zweiten C_{II} gesprochen werden kann, dann ist:

$$\frac{d.\Sigma n l.C}{d.T} = \frac{d.l.C_{II}^{n_{II}}}{d.T} - \frac{d.l.C_I^{n_I}}{d.T}$$

und

$$\frac{d.l.C_{II}^{n_{II}}}{d.T} - \frac{d.l.C_I^{n_I}}{d.T} = \frac{d.l.k_{II}}{d.T} - \frac{d.l.k_I}{d.T},$$

worin k_I und k_{II} (nach S. 199) die Geschwindigkeitskonstanten der reciproken Reaktionen, somit:

$$\frac{d.l.k_{II}}{d.T} - \frac{d.l.k_I}{d.T} = \frac{q}{2T^2}.$$

Digitized by Google

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur mufs also von der Form sein, dafs bei Substraktion der reciproken Werte obige Differenz hervortritt.

Eine Form, wie sie z. B. von Warder[1]) vorgeschlagen wurde,

$$(a + k)(b - t) = c$$

genügt offenbar dieser Anforderung nicht.

Als einfachste Form empfiehlt sich:

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

von Arrhenius[2]) vorgeschlagen, nachdem van't Hoff[3]) die etwas kompliziertere

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} + B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit Erfolg prüfte. Dieselbe enthält als speciellen Fall (für $B = 0$) die Arrhenius'sche Beziehung und (für $A = 0$) die älteste, welche in Vorschlag gebracht wurde, von Berthelot[4]):

$$\frac{d.l.k}{d.T} = B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Noch andere Funktionen wurden vorgeschlagen, welche mit einer weiteren Ausarbeitung der Grundformel

$$\frac{d.l.k_{II}}{d.T} - \frac{d.l.k_{I}}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

in Zusammenhang zu bringen sind. Es ist dort q die Wärme, welche eine Reaktion entwickelt. Dieselbe ist im allgemeinen nicht völlig konstant, sondern ändert sich durch die Differenz der specifischen Wärmen S_1 und S_2 beider Systeme. Die Anwendung des Gesetzes von Hefs beweist dies:

Geht man vom zweiten Systeme zum ersten bei T, so erhält man q_T, sinkt dann das erste bis 0, so erhält man $S_1 T$, wird dann das zweite gebildet, so erhält man $-q_0$ und schliefslich beim Ansteigen bis T die Wärme $-S_2 T$. Nach Hefs ist dann:

$$q_T + S_1 T - q_0 - S_2 T = 0$$

oder

$$q_T = q_0 + (S_2 - S_1) T.$$

[1]) Berl. Ber. 14, 1365. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226. — [3]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. — [4]) Ann. de Chim. et de Phys. 1862, p. 110. Hood, Phil. Mag. [5] 20.

Digitized by Google

Dem entsprechend wird der obige Ausdruck:

$$\frac{d.l.k_2}{d.T} - \frac{d.l.k_1}{d.T} = \frac{q_0 + aT}{2T^2}.$$

Wird dann in der Weise verfahren, wie Arrhenius that, so entsteht

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A + BT}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

welche Form Kooy [1]) vorschlug, während als specieller Fall davon, für $A = 0$, sich die Formel von Harcourt und Esson [2]) ableiten läfst:

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{B}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Sämtliche Vorschläge lassen sich also in der Formel

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

zusammenfassen.

Eine Wahl zwischen den vorgeschlagenen Gleichungen zu treffen, ist bis dahin unmöglich. Arrhenius bringt in die seinige den Grundgedanken hinein, dafs die Zunahme der Geschwindigkeit von einer zunehmenden Dissociation im Molekül herrührt und dieselbe dem Dissociationsgesetz in ursprünglicher Form gehorcht. In diesem Falle ist zu erwarten, dafs mit ansteigender Zahl der Moleküle, welche sich an der Reaktion beteiligen, ein zunehmender Einfluſs der Temperatur sich geltend macht, weil dann in mehreren Molekülen fortschreitende Dissociation die Geschwindigkeit begünstigt. Diese Konsequenz geht aus meiner Formel nicht hervor und dieselbe läfst die anfangs betonte Zergliederung in einen mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängenden verschiedenen Einfluſs $\left(\frac{A}{T^2}\right)$ zu, da für reciproke Reaktionen:

$$\frac{A_1}{T^2} - \frac{A_2}{T^2} = \frac{q}{2T^2}$$

sein muſs; während daneben eine für beide Reaktionen gleiche Temperaturwirkung durch B vertreten ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — [2]) Proc. Roy. Soc. 58, 112.

Digitized by Google

Noch eine zweite Überlegung läfst sich bei der Beziehung

$$\frac{d.l.k_2}{d.T} - \frac{d.l.k_1}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

anknüpfen zur Beantwortung der Frage, ob der Geschwindigkeitsquotient für 10° Temperaturdifferenz, z. B. zwischen 0° und 10°, stark auseinander gehen kann. Für reciproke Reaktionen, z. B. Salzsäurebildung und Spaltung, läfst sich dies sehr scharf aussagen. Integrieren wir, unter Annahme von Konstanten q bei 10° Intervall, so wird:

$$l.\frac{k_1}{k_2} = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

und

$$\left(l\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} - \left(l\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = \frac{q}{2}\left(\frac{10}{273.283}\right),$$

also

$$log\left\{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0\right\} = \frac{5q}{2{,}3.273.283} = \frac{q}{39539}$$

oder

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = 10^{\frac{q}{39539}}.$$

Die stärkste Ausweichung ist also bei der reciproken Umwandlung zu erwarten, welche von grofser Wärmetönung begleitet ist. Nehmen wir einen der höchsten Werte, Salzsäurebildung und Spaltung:

$$2\,ClH \rightleftarrows Cl_2 + H_2,$$

so ist

$$q = 44000 \qquad \text{also} \qquad \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = 17{,}2.$$

Die bis dahin am stärksten auseinander weichenden Geschwindigkeitsquotienten (S. 225) sind 7,14 für Enzymwirkung und 1,2 für Arsenwasserstoff, also ein Verhältnis von 6:1.

3. Die Entzündungstemperatur.

Wenden wir jetzt das Hauptergebnis, welches auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeiten in deren Beziehung zur Temperatur erhalten wurde, gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturdifferenzen, an. Man stöfst dann auf die

Digitized by Google

eigentümliche Konsequenz, daſs eine bei irgend einer Temperatur vor sich gehende Reaktion auch bei jeder anderen Temperatur stattfindet.

In schroffem Gegensatz hiermit steht eine Reihe von Erscheinungen, längst bekannt, bevor irgend eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt war, und die darauf hinweist, daſs bis zu einer gewissen Temperaturgrenze gar keine Verwandlung stattfindet; dieselbe tritt erst bei einer bestimmten Temperatur ein, welche bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet wird [1]). Auf entsprechende Erscheinungen wurde neuerdings wieder, speciell von Pictet, die Aufmerksamkeit gelenkt, unter Anwendung der neuen Mittel zur Kälteerzeugung. Fast sämtliche, sonst bei gewöhnlicher Temperatur energisch vor sich gehende Reaktionen werden bei dieser Temperatur praktisch gehemmt. Natrium und Salzsäure z. B. greifen sich bei -80^0 nicht sichtbar an. Eine eingehendere Untersuchung gerade dieses Falles [2]) zeigte aber, daſs es sich um eine Verzögerung handle; die Salzsäure enthielt, nachdem sie scheinbar ohne Reaktion damit zusammen gewesen war, dennoch Natrium. Bei den meisten Entzündungserscheinungen hat sich entsprechendes gezeigt, und zwar, daſs unterhalb der Entzündungstemperatur sich eine langsame Reaktion bemerkbar macht und die betreffende Temperatur also nicht diejenige ist, wobei eine Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich ins Leben tritt, und vorher gar nichts stattfand. Es läſst sich dann auch bei Reaktionen, die von Wärmeentwickelung begleitet sind, eine eben durch diese Wärmeentwickelung bewirkte Beschleunigung erwarten, welche der schon stattfindenden langsamen Umwandlung den explosiven Charakter verleiht.

Mit diesen Erörterungen ist jedoch die ganze Frage nicht erledigt und speciell die neuen Untersuchungen in Bezug auf das „scheinbare Gleichgewicht“ legen wieder den Gedanken nahe, daſs beim systematischen Verfolgen einer Geschwindigkeit bei

---

[1]) L. Meyer, Dynamik der Atome 1883, S. 417. Bunsen, Gasom. Methoden (1877), S. 336. — [2]) Dorn und Völlmer, Wied. Ann. 60, 468.

Digitized by Google

allmählich tieferen Temperaturen ein Zurücksinken auf Null derselben eintritt. Andeutungen davon liegen schon in der langsamen Oxydation des Phosphors vor. Der betreffende Körper entzündet sich bei einer Temperatur, die, öfters auf 40° angegeben, aber mit den Umständen wohl stark veränderlich ist. Diese Entzündung entspricht also der oben beregten von starker Wärmeentwickelung begleiteten Erscheinung, der Bildung von Phosphorpentoxyd. Dieser Entzündung geht aber eine langsame Oxydation voran, welche von der bekannten Phosphorescenz begleitet und in der Bildung eines Oxydes P_2O[1]) begründet ist; es ist nun diese langsame Oxydation, die ebenfalls bei Temperaturerniedrigung durch eine scharfe untere Grenze abgeschlossen scheint. Schon die Fig. 62, S. 207 macht dies ersichtlich. Dieselbe enthält das Resultat der Bestimmungen von Joubert, welche wesentlich die Druckgrenze zu bestimmen erzielten und zeigten, dafs bei 1,4° erst unterhalb 355 mm, bei 19,2° erst unterhalb 760 mm, Leuchten, also Oxydation auftritt, während dazwischen die Druckgrenze eine ziemlich lineare Funktion der Temperatur ist. Daraus folgt aber unmittelbar, dafs bei gegebenem Druck eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb welcher erst das Leuchten ganz und gar aufhört, bei 529 mm fand sie sich z. B. bei 8,9°. Es sei hinzugefügt, dafs die Entzündung der Mischung von Phosphorwasserstoff (PH_3) und Sauerstoff ebenfalls an eine mit der Temperatur sich ändernde Druckgrenze gebunden ist und vollkommen entsprechendes sich also auch hier erwarten läfst.

Wiewohl die betreffende Grenze von Umständen (Feuchtigkeit z. B.) abhängig ist, macht doch der Anschlufs, der sich in den neulich beobachteten „scheinbaren Gleichgewichtszuständen“ bietet, die Erscheinung von höchstem Interesse.

C. Einfluſs von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluſs des Druckes ist wohl derjenige, der am leichtesten ins Bereich thermodynamischer Entwickelungen zu fallen scheint und so wäre auch dessen Behandlung derjenigen des

[1]) Besson, Compt. rend. 124, 763.

Digitized by Google

Temperatureinflusses voranzustellen, falls nicht gerade, der experimentellen Schwierigkeit wegen, die Frage des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur in ganz vereinzelten Fällen erledigt wäre.

Zweierlei ist hier jedoch zu unterscheiden. Handelt es sich bei verdünnten Gasen um Druckänderung (resp. bei verdünnten Lösungen um diejenige des osmotischen Druckes), so ist der Einfluſs auf die Geschwindigkeit von vornherein gegeben und auch durch das Experiment bestätigt. Wir können dann auch ganz kurz auf frühere Entwickelungen und Betrachtungen hinweisen. Der Druck (in kg pro Mr²) ist in derartigen Fällen durch folgende Beziehung gegeben:

$$A P V = 2 T,$$

worin V das Volumen (in Mr³), welches ein Kilogrammmolekül enthält. Bei der gewählten Konzentrationseinheit (ein Grammmolekül im Liter) wird:

$$V = \frac{1}{C}$$

und demnach

$$A P = 2 C T.$$

Sind mehrere Gase gemischt, so wird darin:

$$C = C_{\text{I}} + C_{\text{II}} + \text{u. s w.} = \Sigma C$$

also der Druck

$$P = \frac{2 T}{A} \Sigma C.$$

Indem nun eine Geschwindigkeit gegeben ist durch:

$$- \frac{d . C}{d . t} = k C_{\text{I}}^{n_{\text{I}}} C_{\text{II}}^{n_{\text{II}}} \ldots = k C^{\Sigma n}$$

sind Geschwindigkeit und Druck in bekannter Weise aneinander verknüpft.

Leichter noch läſst sich die Frage erledigen nach dem Einfluſs einer Druckänderung auf die Geschwindigkeit. Indem nach obigem die Konzentration dem Druck direkt proportional ist, folgt aus der letzten Gleichung unmittelbar für das Geschwindigkeitsverhältnis bei Drucken von resp. p und P:

$$\left(- \frac{d . C}{d . t}\right)_p : \left(- \frac{d . C}{d . t}\right)_P = \left(\frac{p}{P}\right)^{\Sigma n} = \left(\frac{p}{P}\right)^{N},$$

Digitized by Google

worin Σn die Summe der Moleküle (N), welche sich an der Reaktion beteiligen. Dies Geschwindigkeitsverhältnis bezieht sich aber auf die Änderung der Konzentration in der Zeiteinheit, d. i. also auf die in der Volumeneinheit umgewandelte Menge. Gilt es, die Umwandlung in der Gesamtmenge $\left(-\frac{d.S}{d.t}\right)$, so ist zu berücksichtigen:

$$\frac{d.S}{d.t} = V\frac{d.C}{d.t},$$

also

$$\left(-\frac{d.S}{d.t}\right)_p : \left(-\frac{d.S}{d.t}\right)_P = V_p\left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_p : V_P\left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_P$$
$$= \frac{P}{p}\left(\frac{p}{P}\right)^N = \left(\frac{p}{P}\right)^{N-1}.$$

Die Totalumwandlung ist also bei monomolekularen Reaktionen, wo $N = 1$, vom Drucke unabhängig; bei bimolekularen, d. h. für $N = 2$, dem Drucke proportional; und schliefslich für $N = 3$, d. i. für trimolekulare Umwandlungen, proportional dem Quadrate des Druckes.

Im früheren (S. 185) finden sich schon die Daten, welche diese Beziehungen bestätigen, nur war dort nicht vom Druck, sondern von der begleitenden Volumen- oder Konzentrationsänderung die Rede.

1. Thatsachenmaterial.

Handelt es sich also bei Gasen um ein im wesentlichen gelöstes Problem, so liegt es ganz anders für den einfachen Fall eines Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten oder festen Körpern; verdünnte Lösungen sind hier wieder in den Vordergrund zu stellen, weil dort die Gleichgewichtsgesetze bekannt sind. Das diesbezügliche Thatsachenmaterial ist aber so gering, dafs es sich hier in vollem Umfange vorführen läfst.

Indem Spring in zahllosen Versuchen nachwies, dafs unter Einfluſs von Druck Reaktionen, wie z. B. Verbindung von Schwefel und Zink, stattfinden und schliefslich auch das Eintreten von Explosionen durch Stofs, wie beim Dynamit, den Beweis zu liefern scheint, dafs Druck eine Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen

Digitized by Google

oder veranlassen kann, rühren die ersten Messungen einer Geschwindigkeitsänderung mit positivem Erfolge von Röntgen[1]) her. Es ergab sich, daſs durch 500 Atmosphären Druck die Geschwindigkeit der Inversion von Zucker durch Salzsäure verkleinert wird. Daran reiht sich eine ausführlichere Untersuchung von Rothmund[2]), woran wir folgendes entlehnen:

a. Eine 20proz. Rohrzuckerlösung, die Salzsäure bis zur Normalität enthält. Die Geschwindigkeitskonstante, geteilt durch 2,30256 (mit dekadischen Logarithmen berechnet), multipliziert mit 10^6, also $\frac{10^6 k}{2{,}30256}$ (Zeit in Minuten) ergab sich:

Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2{,}30256}$	Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2{,}30256}$
16°	250 Atm.	1664	15°	500 Atm.	1337
16°	1 „	1702	15°	1 „	1416

Also eine Abnahme von 1 Proz. für 100 Atmosphären, wie auch Röntgen fand.

b. Eine 5proz. Methylacetatlösung, normale Salzsäure:

14°	500 Atm.	1294	14°	200 Atm.	1144
14°	400 „	1260	14°	100 „	1109
14°	300 „	1197	14°	1 „	1073

Also eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle, welche sich nach Stern[3]) noch in höherem Grade bei Essigsäure und bei Ammoniak zeigte:

0,2 Grammmol. Methylacetat + 0,175 Grammmol. Essigsäure im Liter.

Temperatur	Druck	$\frac{k}{2{,}30256}$ (Zeit in Minuten)
30,7 bis 30,5°	500 Atm.	0,0000194
30,7 „ 30,5°	1 „	0,0000141
30,2 „ 30,51°	500 „	0,0000203
30,2 „ 30,51°	1 „	0,0000145

2. Theoretische Erörterungen über den Druckeinfluſs.

Das Umwandlungselement. Suchen wir zunächst wieder für die theoretischen Erörterungen den Anschluſs beim Umwandlungs-

[1]) Wied. Ann. 45, 98. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 170. — [3]) Wied. Ann. 59, 652.

Digitized by Google

element (S. 178), worin die Geschwindigkeit einer Reaktion in bekannter Weise durch elektromotorische Kraft und elektrolytische Leitfähigkeit beherrscht wird. Der Einfluſs des Druckes auf die Geschwindigkeit ist dann gegeben bei Kenntnis dessen Einflusses auf die oben genannten Faktoren.

Der Einfluſs, welchen der Druck auf die elektromotorische Kraft hat, ist theoretisch bekannt durch eine Beziehung, die sich auch experimentell bestätigt hat. Ist E_0 die in Kalorieen ausgedrückte elektrische Arbeit, welche eine Umwandlung pro Äquivalentkilogramm leisten kann ohne Druck, ist die betreffende Umwandlung von einer Volumenvergröſserung V (in Mr^3) begleitet, so wird ein Druck P (in kg pro Mr^2) eine Arbeitsleistung von APV in Kalorieen in Anspruch nehmen, die elektrische Arbeit wird also vermindert zu:

$$E_P = E_0 - APV$$

und die elektromotorische Kraft entsprechend geändert. Diese von Gibbs [1]) hergeleitete Beziehung ist von Braun [2]) und Gilbault [3]) experimentell bestätigt, wonach z. B. das Bunsen-Element bei 100 Atmosphären eine um 4,05 Millivolt verminderte elektromotorische Kraft hat, während 3,83 sich berechnet. Bei Reaktionen ohne Volumenänderung fiele also dieser Faktor weg und so wäre auch hier (S. 228) die gegenseitige Verwandlung von optischen Isomeren z. B. der theoretisch einfache Fall.

Der Einfluſs des Druckes auf die Leitfähigkeit ist, da derselbe bis nun nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt gebracht wurde, eine experimentell festzustellende Gröſse. Für normale Salzsäure stieg sie bei 18° durch 260 Atmosphären um 1,6 Proz. an; für normale Essigsäure bei 14° um 7,14 Proz. [4]).

Verdünnte Lösungen. Handelt es sich um die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen, so ist wieder die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Gleichgewicht in den Vordergrund zu stellen und zunächst auf die Gleichgewichts-

---

[1]) Thermodyn. Studien, S. 396. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 270. — [3]) Compt. rend. 113, 465. — [4]) Fanjung. Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 685.

Digitized by Google

verschiebung durch Druck Rücksicht zu nehmen. Dieselbe ist nach Planck[1]) durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{d.\log K}{d.p} = \frac{\Delta v}{2T},$$

worin Δv die Volumenänderung (in Mr³), falls die kilogrammmolekulare Menge des ersten Systems sich in das zweite verwandelt (p in kg pro Mr²); die Gleichgewichtsverschiebung fällt also auch hier fort, falls die Volumenänderung gleich Null ist. Die Gleichgewichtskonstante steht in der früher (S. 198) erörterten Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten:

$$K = \frac{k_{II}}{k_I},$$

also

$$\frac{d.\log k_{II}}{d.p} - \frac{d.\log k_I}{d.p} = \frac{\Delta v}{2T} = \frac{V^{II}}{2T} - \frac{V^I}{2T},$$

worin V^{II} das Volumen des zweiten, V^I dasjenige des ersten vorstellt. Eine Zergliederung nach S. 229 führt also zur möglichen Formel:

$$\frac{d.\log k}{d.p} = \frac{V}{2T} + A,$$

welche, falls die Änderung vom Volumen (V) durch den Druck (p) unberücksichtigt bleibt, zu

$$\frac{d.\log k}{d.p} = \text{Konst.}$$

führt. Also gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Druckdifferenzen, wie bei der Temperatureinfluſs. Obige Daten reichen zur Prüfung kaum aus.

3. Entzündungsdruck.

Es handelt sich noch darum, eine Beziehung hervorzuheben, welche zwischen Einfluſs von Temperatur und Druck auf Reaktionen notwendig bestehen muſs. Wie S. 207 erwähnt, liegen Andeutungen eines diskontinuierlichen Einflusses der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten vor und die Fig. 62 auf S. 207 gab z. B. für das Leuchten des Phosphors die als Funktion von

[1]) Wied. Ann. 32, 495. Thermodynamik 1897, S. 218.

Digitized by Google

Temperatur und Druck aufgetragene Grenze zwischen den beiden Gebieten, wo unten noch Phosphorescenz, also Oxydation, und oben keine mehr stattfindet. Diese Grenze, welche nach einigen das Gebiet des wirklichen von demjenigen des scheinbaren Gleichgewichtes trennt, mufs also eine Diskontinuität, nicht nur im Temperatur-, sondern auch im Druckeinflufs bedingen. Dem Laufe der Grenze entsprechend, wird aber eigentümlicherweise, indem Temperatur*steigung* die Oxydation plötzlich einleitet, durch Druck gerade bei dessen *Abnahme* dasselbe bewirkt. Dies zeigt auch eben die auffallende Entdeckung Davys, dafs Phosphorleuchten erst unter bestimmtem Sauerstoffdruck eintritt. Wichtig ist diese Thatsache um so mehr, als entsprechende Erscheinungen in anderen Fällen sich zeigen. Nach Joubert[1]) verhalten sich Schwefel und Arsen wie Phosphor; gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit Sauerstoff gemischt, explodiert beim Ausdehnen[2]); Siliciumwasserstoff verhält sich entsprechend[3]) und die Entzündungstemperatur des Knallgases sinkt von 620° auf 540° durch eine Druckabnahme von 760 auf 360 mm[4]); auch Aldehyd scheint bei höheren Sauerstoffdrucken der Oxydation unfähig zu sein[5]). Die betreffende Erscheinung wurde beim Phosphorwasserstoff (PH_3) etwas weiter verfolgt[6]) und es zeigte sich, dafs immerhin im Gebiete des sog. „scheinbaren Gleichgewichts" Oxydation stattfindet, die, ohne sich merkbar zu beschleunigen, nach bestimmter durch Oxydation verursachter Druckabnahme zur Explosion führt:

Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde	Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde
0	765		21	696,5	
		4			2,8
2	757		25	685,5	
		3,3			3,4
8	737		31	665	
		3,2			3,3
12	724		34	655	

Explosion erfolgt kurz nachher.

---

[1]) Thèse 1874. — [2]) Houton de Labillardière, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 304. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896. — [3]) Friedel u. Ladenburg, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 23, 430. — [4]) Mitscherlich, Berl. Ber. 26, 399. — [5]) Ewan, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 340. — [6]) van de Stadt, l. c. 12, 322.

Digitized by Google

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Bisher handelte es sich um die Geschwindigkeit einer Reaktion, welche sich durch die ganze der Umwandlung fähige Masse gleichmäfsig und gleichzeitig zeigt. Nur bei der vorübergehenden Erörterung der Kontaktwirkungen war von einer lokalen Wirkung die Rede, welche jedoch lokalisiert blieb. Die Erscheinungen, die jetzt vorzuführen sind, betreffen die in einem reaktionsfähigen Körper oder Gemisch von lokalen Ursachen eingeleiteten Umwandlungen, die sich durch die ganze Masse hindurch fortpflanzen.

Die Möglichkeit einer derartigen Fortpflanzung ist dadurch gegeben, dafs eine Reaktion Erscheinungen oder Änderungen hervorrufen kann, die umgekehrt im Stande sind, die Reaktion einzuleiten oder zu beschleunigen. Von gröfster Bedeutung sind diesbezüglich die Temperatur und der Druck, und so kann sich durch eine der Reaktion fähigen Mischung oder Substanz eine Welle von hoher Temperatur oder hohem Druck fortpflanzen, die vollständige oder nahezu vollständige Umwandlung zur Folge hat. Erstere ist die altbekannte, u. a. von Bunsen untersuchte, durch Gase z. B. sich fortpflanzende Verbrennungserscheinung; letztere ist die erst in der neueren Zeit u. a. von Berthelot studierte Explosionswelle.

1. Die fortschreitende Verbrennung.

Bekanntlich sind Körper oder Mischungen, wie Knallgas, Schiefspulver u. s. w., im Stande, durch lokale Erhitzung totale Umwandlung zu erleiden. Grundbedingung in derartigen Fällen ist, dafs die Temperatur, welche nötig ist um die Reaktion einzuleiten, die sog. „Entzündungstemperatur", tiefer liegt als diejenige, welche durch das Stattfinden der Reaktion erreicht wird, die sog. „Verbrennungstemperatur". Über diese beiden Temperaturen sei also zunächst das Wesentliche vorgeführt.

a. Verbrennungstemperatur. Die infolge einer Umwandlung auftretende Temperatur, bei Verbrennungen als „Verbren-

Digitized by Google

nungstemperatur" bezeichnet, läfst sich in erster Linie direkt bestimmen. Mallard und Le Chatelier[1]) z. B. fanden dieselbe mit der Platinrhodiumthermosäule[2]) des letzteren für die Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältnis $2\,CO : O_2$ auf 3200°; wurde statt Sauerstoff die entsprechende Menge Luft genommen, so ergab sich 2050°. Theoretisch handelt es sich um die Frage nach der Temperatur, bis zu welcher das Produkt der Umwandlung durch die bei der Umwandlung entwickelte Wärme erhitzt werden kann[3]). Ist die Wärmeentwickelung in Kalorieen W, die specifische Wärme konstant S, so ist die Temperatursteigung Δ gegeben durch:

$$\Delta = \frac{W}{S}.$$

Bei Einführung von Zahlen ist in Bezug auf die entwickelte Wärme die allerdings geringe Differenz zu berücksichtigen zwischen beiden Fällen, dafs die Verbrennung bei konstantem Volumen (in der kalorimetrischen Bombe also) oder bei konstantem Druck (in gewöhnlicher Weise bestimmte Verbrennungswärme) vor sich geht. Ersteres ist der Fall bei Explosion in geschlossenem Raume, letzteres in der Flamme, und offenbar wird infolge der freien Ausdehnung im letzten Falle eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt, die für jedes Kilogrammmolekül in Kalorieen:

$$APV = 2\,T,$$

also bei gewöhnlicher Temperatur $2(273 + 17) = 580$ beträgt.

Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck W_P, wurde für Kohlenoxyd pro Kilogrammmolekül ($CO = 28$) zu 68000 gefunden. Entsprechend der Gleichung

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

tritt dabei nicht eine Volumenvermehrung, sondern eine Volumenabnahme ein, welche pro Kilogrammmolekül Kohlenoxyd einem halben Kilogrammmolekül, also 290 Kalorieen, entspricht. Dieselben sind in den obigen 68000 enthalten und bei konstantem Volumen, bei Explosion in geschlossenem Raume, für W_V, wäre also

---

[1]) Compt. rend. 93, 1014. — [2]) Holborn, Physikalisch-technische Reichsanstalt 1896. — [3]) Bunsen, Gasometrische Methoden 1877, S. 308.

Digitized by Google

68000 — 290 = 67710 als Grundlage der Berechnung zu nehmen. In der obigen Gleichung entspricht demnach W einer dieser beiden Zahlen, unter Annahme, dafs auch bei der schon durch die Umwandlung erreichten Temperatur die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff eine totale, die Kohlensäure also noch nicht dissociiert sei. Demnach:

$W_V = 67710$ (bei Explosion eines Kohlenoxydsauerstoffgemisches)
$W_P = 68000$ (in der Flamme von Kohlenoxyd in Sauerstoff).

Mit der specifischen Wärme (S) liegt die Sache weniger einfach. Zunächst ist die Differenz zwischen derjenigen, welche bei konstantem Volumen (S_V) und konstantem Druck (S_P) anzusetzen ist, eine viel gröfsere. Dieselbe entspricht der Arbeitsleistung bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck P, also $APd.V$ in Kalorieen, somit

$$S_P d.T = S_V d.T + APd.V;$$

handelt es sich um das Kilogrammmolekül und beziehen sich also darauf die Werte von S_P und S_V, so ist:

$$APV = 2T$$

und

$$APd.V = 2d.T,$$

somit:

$$S_P = S_V + 2.$$

In zweiter Linie ist aber auf die Änderung der specifischen Wärme mit der Temperatur Rücksicht zu nehmen. Bei konstantem Volumen wurde für Kohlensäure durch Mallard und Le Chatelier [1]) gefunden:

$$S_V = 6{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2.$$

Berthelot und Vieille [2]) finden zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 19{,}1 + 0{,}0015\,(t - 2000) = 16{,}1 + 0{,}0015\,t.$$

Für Stickstoff zeigte sich:

$$S_V = 5 + 0{,}00062\,t$$

und zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 6{,}7 + 0{,}0016\,(t - 2000) = 3{,}5 + 0{,}0016\,t.$$

---

[1]) Compt. rend. 93, 1014. — [2]) l. c. 95, 1280; 96, 116, 1218, 1358, 1882; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 17.

Digitized by Google

Berechnen wir jetzt die oben als 2050° angegebene Verbrennungstemperatur bei freier Ausdehnung der Kohlenoxydluftmischung nach der Gleichung:

$$2\,CO + O_2 + 4\,N_2 = 2\,CO_2 + 4\,N_2,$$

wo Luft also durch den annähernd richtigen Ausdruck ihrer Zusammensetzung ($O_2 + 4\,N_2$) dargestellt ist.

Ist die Anfangstemperatur 0°, so ist für Erwärmung der Verbrennungsprodukte von einem Kilogrammmolekül Kohlenoxyd bis zur Temperatur von 2000° nach Mallard und Le Chatelier eine Wärmemenge nötig von:

$$\int_0^{2000}(8{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2)\,d.t + 2\int_0^{2000}(7 + 0{,}00062\,t)\,d.t$$

$$= 22{,}3\,t + 0{,}00344\,t^2 - 0{,}00000036\,t^3 = 55480.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 68000 — 55480 = 12520 Kalorieen. Benutzen wir Berthelot-Vieilles Ausdruck für diese höheren Temperaturen:

$$\int_{2000}^{t}(18{,}1 + 0{,}0015\,t)\,d.t + 2\int_{2000}^{t}(5{,}5 + 0{,}0016\,t)\,d.t$$

$$= 29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 - 67600.$$

Also ist der Wert von t aus der Gleichung:

$$29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 - 67600 = 12520$$

oder

$$29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 = 80120$$

zu bestimmen, was

$$t = 2322$$

statt des gefundenen 2050 ergiebt. Die Differenz ist wohl wesentlich zurückzuführen auf die Unsicherheit des specifischen Wärmewertes bei hohen Temperaturen (Le Chateliers und Berthelots Formel geben für Kohlensäure und Stickstoff bei 2000° resp. 15,26 oder 19,58 und 8,4 oder 8,7) und auf Wärmeverluste während der Verbrennung.

b. Entzündungstemperatur. Indem die Verbrennungstemperatur also experimentell festgestellt werden kann und auch auf theoretischer Grundlage rechnerisch zu erhalten ist, liegt in Bezug auf die Entzündungstemperatur von beiden Seiten Unsicherheit vor.

Digitized by Google

Die Resultate der direkten Bestimmung zeigen sich in hohem Grade von Umständen abhängig. Für Knallgas z. B. fanden Mallard und Le Chatelier[1]) 500 bis 600° beim Erhitzen im geschlossenen Gefäfse; Victor Meyer[2]) bestätigt diese Beobachtung im wesentlichen, bemerkt aber, dafs die bei diesen Temperaturen schon eintretende langsame Oxydation das Resultat beeinflussen kann. Langsam strömendes Gas, durch eine geheizte Röhre geführt, entzündet sich noch nicht bei 650° (Temperatur des siedenden Bromzinks), wohl aber bei 730° (siedendes Chlorzink)[3]); Hélier[4]) teilte vor Kurzem mit, dafs beim Strömen durch ein Porzellanrohr erst bei 845° Explosion erfolgt; Mitscherlich[5]) giebt zunächst 671° als ganz konstanten Temperaturpunkt an, berichtet dann aber in einer späteren Mitteilung[6]), dafs die betreffende Temperatur bei Benutzung von Glaskugeln je nach deren Dimensionen wechselt von 620 bis 710°.

Bei den befolgten Methoden ist dann auch der Einfluſs vom Kontakt mit dem erhitzenden Körper, Glaswand z. B., und von vorangehender langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden. Frei davon ist die von Bunsen[7]) befolgte Methode, welche auf dem Grundsatze beruht, dafs bei fortschreitender Verbrennung die Verbrennungstemperatur höher liegt als die Entzündungstemperatur, und dafs, im Grenzfalle, wo die Verbrennungserscheinung gerade noch oder eben nicht mehr fortschreitet, beide Tempeturen einander gleich sind. Die obigen Bestimmungen haben für diesen Satz schon Bestätigung gebracht in dem Sinne, dafs für Kohlenoxyd z. B. von Meyer eine zwischen 650° und 730° liegende Entzündungstemperatur gefunden wurde, also jedenfalls weit unter der Verbrennungstemperatur. Indem nun von Bunsen dem Knallgase zur Erniedrigung der Verbrennungstemperatur Sauerstoff zugesetzt wird, findet er die fortschreitende Verbrennung noch möglich in der Mischung von einem Volumen Knallgas und 9,35 Sauerstoff; nicht mehr dagegen in derjenigen von

[1]) Annales des Mines 4, 274. — [2]) Krause u. Meyer, Lieb. Ann. 264, 85. — [3]) Freyer u. Meyer, Berl. Ber. 25, 622; Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 28. — [4]) Berl. Ber. 26, 162. — [5]) l. c. S. 400. — [6]) Compt. rend. 122, 566. — [7]) Gasometrische Methoden 1877, S. 338.

Digitized by Google

einem Volumen Knallgas und 10,47 Sauerstoff. Nehmen wir dem entsprechend 1 Knallgas und 9,91 Sauerstoff als Grenze an, so handelt es sich darum, die Verbrennungstemperatur für diese Mischung zu bestimmen. Bunsen berechnet 740°, welche Temperatur also auch der Entzündungstemperatur entsprechen würde.

Von theoretischer Seite besteht in Bezug auf die Entzündungstemperatur Unsicherheit. Von dem Standpunkte aus, dafs es eine Grenze giebt für den sog. Zustand des „scheinbaren Gleichgewichts", eine von Druck und Temperatur abhängige Grenze (S. 207), ist die Entzündung einfach eine Folge vom Überschreiten dieser Grenze. Letztere ist dann also festzustellen, nur mufs sie, falls überhaupt existierend, in hohem Grade von Umständen abhängen, da z. B. schon das Fortnehmen von Feuchtigkeit viele Verbrennungserscheinungen überhaupt unmöglich macht (S. 212). Jedenfalls aber ist man zur Annahme einer derartigen Grenze für die Erklärung der fortschreitenden Verbrennung nicht genötigt. Sämtlichen bis dahin in dieser Richtung untersuchten Verbrennungserscheinungen geht eben eine schon unterhalb der Entzündungstemperatur merkbare langsame Verwandlung voran. Die Wärmewelle, welche sich nach lokalem Erhitzen, durch eine Gasmischung z. B., fortpflanzt, ist also bei allmählich ansteigender Temperatur von allmählich zunehmender Umwandlung begleitet, die schliefslich durch die damit verbundene Wärmeentwickelung in der Welle, welche sonst offenbar unter Temperaturabnahme fortschreitet, eine Temperatursteigung verursacht und so zur Explosion führt. Die Entzündungstemperatur wäre demnach ganz scharf diejenige Temperatur, bei welcher der Wärmeverlust, welcher die fortschreitende Wärmewelle durch Leitung u. s. w. erleidet, gerade durch die Wärmeentwickelung der gleichzeitig vor sich gehenden Reaktion gedeckt wird.

c. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Neben Verbrennungs- und Entzündungstemperatur ist die Geschwindigkeit, womit die Verbrennung fortschreitet, ein charakteristischer Faktor. Dieselbe wurde zuerst von Bunsen [1]), neuerdings von Michelson [2])

[1]) Gasom. Methoden 1877, S. 317. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 493.

Digitized by Google

bestimmt, im letzten Falle derart, dafs man die betreffende Gasmischung mit einer Geschwindigkeit ausströmen liefs, die gerade das Zurückgehen der Verbrennungserscheinung hindert. Leicht geschieht dies unter Benutzung einer längeren Glasröhre, worin man sich die Flamme hin oder her bewegen sieht, je nachdem man den die Geschwindigkeit regelnden Quetschhahn einstellt. Ist die Flamme in Ruhe, so ergiebt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Centimetern pro Sekunde (u) aus der Beziehung:

$$V = u\,S,$$

worin V das in der Sekunde ausströmende Volumen in cm³, S den Querschnitt in cm² vorstellt. Folgende Zahlen wurden erhalten, worin n die Volumenprozente des brennbaren Gases:

Kohlenoxyd und Sauerstoff:

n =	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
u =	30	40	49	58	66	73	80	84	88	91	91	85	70	45	20

Wasserstoff und Sauerstoff:

n =	19,4	21,8	83,8	86,9
u =	121	151	582	447

Die Maximalgeschwindigkeit entspricht also nicht derjenigen Mischung, welche die Gase im der Umwandlung entsprechenden Verhältnisse enthält. Nicht unerwähnt bleibe aber, dafs Bunsen andere Resultate erhielt, für Knallgas z. B. 34 Mr in der Sekunde, hier nur von 1,21 bis 5,82.

Theoretisch betrachtet[1]), hängt diese Geschwindigkeit wahrscheinlich mit der Verbrennungstemperatur (T_v), der Entzündungstemperatur (T_e), der Temperatur des Gemisches (T), der Leitfähigkeit für Wärme (L) und der specifischen Wärme (S) zusammen. Unter vereinfachenden Voraussetzungen und richtiger Wahl der Einheiten wird, falls die verbrannte Schicht auf $T_v - x$ gesunken ist, indem sie die unverbrannte auf $T + x$ gehoben hat, die Temperatursteigung in der Zeiteinheit ausgedrückt durch:

$$\frac{d.x}{d.t} = \frac{L}{S}\,[(T_v - x) - (T + x)] = \frac{L}{S}\,(T_v - T - 2x)$$

und nach Integration

[1]) Mallard et Le Chatelier, Ann. des Mines [7] 7, 343.

Digitized by Google

$$l.(T_v - T - 2x) = -2\frac{L}{S}t + \text{Konst.},$$

worin für $t = 0$, $x = 0$ also

$$\text{Konst.} = \frac{L}{S}(T_v - T),$$

und somit

$$t = \frac{S}{2L}l \cdot \frac{T_v - T}{T_v - T - 2x}.$$

Die Entzündungstemperatur T_e ist demnach erreicht nach einer Zeit:

$$t = \frac{S}{2L}l \cdot \frac{T_v - T}{T_v - T - 2T_e},$$

womit die Geschwindigkeit umgekehrt proportional wäre.

2. Die Explosionswelle.

Eine zweite Fortpflanzungserscheinung in reaktionsfähigen Gemischen oder Substanzen ist erst in neuerer Zeit Gegenstand der Untersuchung geworden. Indem schon Andeutungen für die Möglichkeit einer viel gröfseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Explosivstoffen vorlagen, wurde erst von Berthelot und Vieille und gleichzeitig von Mallard und Le Chatelier die betreffende Erscheinung verfolgt und es zeigte sich, dafs neben der gewöhnlichen fortschreitenden Verbrennung, die im Knallgas mit einigen Metern in der Sekunde vor sich geht, in derselben Mischung eine Reaktionswelle mit der etwa tausendfachen Geschwindigkeit sich fortbewegen kann. Ob die eine oder die andere Reaktionsform eintritt, hängt wesentlich von der einleitenden Ursache ab: beim Entzünden, durch Wärme also, entsteht die Verbrennungswelle; durch lokale kräftige Explosion (z. B. von Knallquecksilber), durch Druck also, entsteht die Explosionswelle.

Der Mechanismus, wodurch die Fortpflanzung der Explosionswelle ermöglicht wird, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Thatsache ist, dafs Reaktionen durch Druck resp. Stofs eingeleitet werden können und dafs sie Druck entwickeln. Also, falls der entwickelte Druck denjenigen übersteigt, welcher zur Einleitung nötig ist, sind alle Bedingungen für das Fortschreiten der Reaktion gegeben. Wir wollen also nacheinander diese beiden Druckgröfsen betrachten.

Digitized by Google

a. Druck, welcher die Reaktion einleitet. Die Temperatursteigerung, welche durch eine plötzliche Druck- resp. Volumenänderung in einem Gase erfolgt, wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}$$

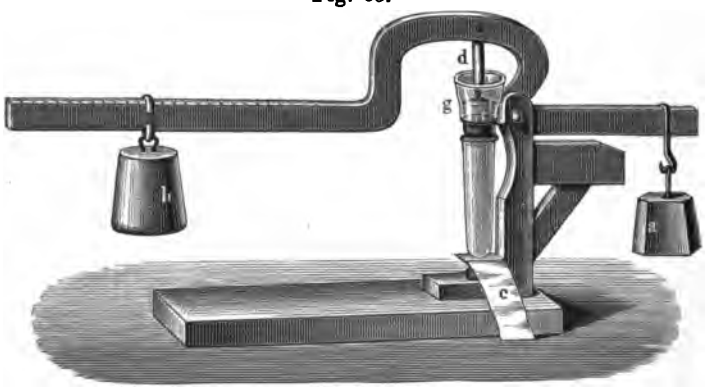
bestimmt [1]), worin T_1 und v_1 Anfangstemperatur und -volumen vorstellen, z. B. 273 (0° C.) und 1 Atmosphäre, während k dem Verhältnis der beiden specifischen Wärmen entspricht. Berechnen wir für Kohlenoxyd, wie hoch der Druck (p in Atmosphären) ist, der die Entzündungstemperatur T einleitet, unter der Annahme also, dafs derselbe durch den Druck nicht geändert wird. Es wird dann $k = 1{,}41$, also:

$$\frac{T}{273} = p^{0{,}41}.$$

Die S. 244 angeführten extremen Werte für die Entzündungstemperatur sind 650° und 730°, wonach p zwischen 19,5 und 23,9 Atmosphären liegen mufs.

b. Druck, durch die Reaktion erzeugt. Der Druck, welchen die Reaktion erzeugt, ist wohl zuerst von Bunsen [2]) gemessen in dem Fig. 63 abgebildeten Apparate. Das die explo-

Fig. 63.



[1]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1887, S. 65. — [2]) Gasometrische Methoden 1877, S. 319. Mallard et Le Chatelier, Compt. rend. 93, 1014.

Digitized by Google

sive Mischung enthaltende Gefäfs ist oben durch eine aufgeschliffene Deckplatte abgeschlossen, welche in *d* durch einen in *b* und *a* belasteten Hebel angedrückt wird. Das fixierte Gewichtsstück *a* dient zum Balancieren des längeren Hebelarmes, auf dessen Einteilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf den Verschlufs des Explosionsgefäfses lastenden Druck beliebig variieren zu können. *c* ist ein Stanniolbausch, welcher mittels eines durch den Boden des Explosionsgefäfses luftdicht hindurchgeführten Platindrahtes mit dem Quecksilberinhalt des Gefäfses in leitender Verbindung steht. Um den Induktionsfunken durch die ganze Höhe der Gassäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nötig, den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit dem Stanniolbausch zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser oberhalb des Deckels unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgrenzen, bei denen einerseits noch ruhige und anderseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich so nahe rücken, dafs man das Mittel als den gesuchten Druck betrachten kann:

Überdruck in Atmosphären.

Kohlenoxyd mit Sauerstoff 10,2, ruhige Verbrennung
„ „ „ 10,04, heftige Explosion.

Mittel 10,12 Atmosphären Überdruck; also Druck in der Mischung 11,12 Atmosphären [1]).

Auch rechnerisch läfst sich die Druckentwickelung verfolgen, indem zunächst die Temperatur ermittelt wird, welche durch die Explosion eintritt nach S. 243. Es handelt sich dann um die Wärmeentwickelung W_v bei Kohlenoxydverbrennung ohne Volumenänderung, dieselbe ist nach S. 242 pro Kilogrammmolekül:

$$W_v = 67\,710.$$

Zum Erwärmen des Reaktionsproduktes, der Kohlensäure, auf

[1]) Siehe auch Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 14.

Digitized by Google

2000° hat man jetzt mit der specifischen Wärme bei konstantem Volumen (S_V) zu rechnen und bekommt:

$$\int_0^{2000}(6{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2)\,d.t$$
$$= 6{,}3\,t + 0{,}00282\,t^2 - 0{,}00000036\,t^3 = 21\,000.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 67 710 — 21 000 = 46 710 Kal., dieselben entsprechen:

$$\int_{2000}^{t}(16{,}1 + 0{,}0015\,t)\,d.t$$
$$= 16{,}1\,t + 0{,}00075\,t^2 - 35\,200,$$

also

$$16{,}1\,t + 0{,}00075\,t^2 = 35\,200 + 46\,710 = 81\,910,$$

wonach

$$t = 4247.$$

War anfangs Atmosphärendruck, so ist für eine Umwandlung

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

entsprechend Änderung der Molekülzahl von 3 auf 2, ohne Temperatursteigung ein Enddruck von $^2/_3$ Atmosphäre zu erwarten; also mit Temperatursteigung auf 4247°:

$$\frac{2}{3}\left(1 + \frac{4247}{273}\right) = 11 \text{ Atmosphären.}$$

Versuchsresultat und Berechnung würden also darin übereinstimmen, dafs der entwickelte Druck nicht ausreicht, um die Entzündungstemperatur zu erzeugen, da hierfür nach S. 248 20 bis 24 Atmosphären notwendig sind. Jedoch wiesen Mallard und Le Chatelier nach, dafs bei Benutzung eines Druckindikators von Deprez vorübergehende Drucke auftreten, die bedeutend höher sind als obige 11 Atmosphären, welche Erscheinung wohl dahin zu erklären ist, dafs schon zusammengedrückte Schichten zur Verbrennung kommen. Entsprechend fand Dixon, dafs Glasröhren, die einen Druck von 25 Atmosphären aushielten, von der Explosionswelle in Kohlenoxydsauerstoff zu feinem Pulver zertrümmert wurden, während sie die gewöhnliche Verbrennungswelle aushielten. Wird dann auch der Druck aufgeführt, indem schon zusammengedrückte Gasschichten explodieren, so würde dies einen allmählich ansteigenden, lokalen, vorübergehenden

Digitized by Google

Druck veranlassen, deren obere Grenze gegeben ist, indem zunächst angenommen wird, dafs die betreffende Schicht auf die nach S. 248 nötigen 19,5 Atmosphären gebracht ist, um die Entzündungstemperatur von 650° zu erreichen, und dafs jetzt die Explosion eintritt unter Temperatursteigung um 4247° nach S. 250. Der Enddruck wird dann:

$$\frac{2}{3}\,19{,}5\left(1+\frac{4897}{273}\right)=245{,}7 \text{ Atmosphären.}$$

c. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle. Zur Bestimmung der sehr grofsen Geschwindigkeit, um die es sich bei der Explosionswelle handelt, wurde ein etwa 40 m langes Bleirohr von mindestens 5 mm innerem Diameter im Zickzack auf einem Holzgestell angebracht und vermittelst Ein- und Ausflufshahn, die dann geschlossen wurden, mit der explosiven Mischung gefüllt. Am einen Ende ist eine kleine Knallquecksilberpastille von etwa 0,01 g angebracht, welche elektrisch entzündet wird; die fortschreitende Explosion zerbricht an der anderen Endstelle durch Zertrümmerung eines Streifens Zinnfolie den elektrischen Strom, und mit einem Chronometer von Le Boulangé wird die Zeit, welche zwischen Einleiten des Stromes und Unterbrechung desselben verfliefst, gemessen. Einige Resultate seien mitgeteilt an der Hand der Erklärung, welche von der beobachteten Geschwindigkeit gegeben wurde.

Berthelot[1]) bringt die Geschwindigkeit (θ) der Explosionswelle in Beziehung zur fortschreitenden Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle bei der Reaktionstemperatur (T). Nach Clausius ist dieselbe dann:

$$\theta = 29{,}354\sqrt{\frac{T}{d}},$$

worin d die Dichte der Reaktionsprodukte, bezogen auf Luft. Berthelot berechnet dabei T aus der entwickelten Wärme und der specifischen Wärme der Produkte bei konstantem Druck.

Dixon[2]) sieht in der Explosionswelle das Analogon der

---

[1]) Berthelot, Sur la force des matières explosives 1883, p. 118. — [2]) Bakerian Lecture. Phil. trans. of the Roy. Soc. 1893.

Digitized by Google

Schallwelle, deren Geschwindigkeit er bei Verbrennung von Cyan z. B.

$$C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$$

auf 2310 Mr. in der Sekunde berechnet.

Ohne näher auf diese beiden Rechnungsweisen einzugehen, sei deren Resultat mit der Erfahrung zusammengestellt und dabei speciell die gröfsten und kleinsten Geschwindigkeiten berücksichtigt; es handelt sich dabei um Mischungen mit Sauerstoff von entsprechenden Mengen:

	Ber. (Berthelot)	Gef. (Berthelot)	Gef. (Dixon)	Ber. (Dixon)
Wasserstoff . . .	2810	2831	2821	3416
Acetylen	2482	2660	2391	—
Äthylen	2210	2517	2364	—
Cyan	2195	2490	2321	2310
Äthan	2363	2483	—	—
Methan	2287	2427	2322	—
Kohlenoxyd . . .	1090	1940	—	—
Chlorknallgas . .	—	1571	1729	1830

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Ansichten über die organische Chemie.

Von **Dr. J. H. van 't Hoff.**

gr. 8. geh. Zwei Theile in einem Bande. Preis 16 ℳ 80 ₰

Die Lagerung der Atome im Raume

von **J. H. van 't Hoff.**

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit einem Vorwort

von **Dr. Johannes Wislicenus,**

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Mit 19 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 4 ℳ, geb. 4 ℳ 60 ₰

Das optische Drehungsvermögen

organischer Substanzen

und dessen praktische Anwendungen

bearbeitet von

Dr. H. Landolt,

Professor der Chemie an der Universität zu Berlin.

Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner, Dr. F. Schütt, Dr. L. Berendt, Dr. T. Posner.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen.

gr. 8. Preis geb. in Calico 18 ℳ, in Halbfranz 19 ℳ.

Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von

Eilhard Wiedemann und **Hermann Ebert.**

Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 316 Holzstichen.

gr. 8. Preis geh. 9 ℳ, geb. 10 ℳ.

Die Spectralanalyse.

Von **Dr. John Landauer.**

Mit 44 Holzstichen und einer Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 4 ℳ.

Elemente der mathematischen Theorie

der

Elektrizität und des Magnetismus

von **J. J. Thomson,**

Professor der Physik an der Universität zu Cambridge.

Autorisirte deutsche Ausgabe

von **Gustav Wertheim,**

Professor am Philanthropin zu Frankfurt am Main.

Mit 133 in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 8 ℳ.

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Physikalische Chemie der Krystalle.

Von **Andreás Arzruni**
in Aachen.

Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 7 ℳ. 50 ₰

(Sonder-Abdruck aus „Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie". I. Band, 3. Abtheilung.)

Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie

unter Mitwirkung von **H. Beckurts**-Braunschweig, **C. A. Bischoff**-Riga, **E. F. Dürre**-Aachen, **J. M. Eder**-Wien, **P. Friedlaender**-Wien, **C. Häussermann**-Stuttgart, **F. W. Küster**-Göttingen, **J. Lewkowitsch**-Manchester, **M. Märcker**-Halle, **F. Röhmann**-Breslau, **K. Seubert**-Hannover, herausgegeben von

Richard Meyer
Braunschweig.

Sechster Jahrgang. 1896.

Preis geh. 14 ℳ.; in Leinen geb. 15 ℳ.; in Halbfranz geb. 16 ℳ.

Jahresbericht
über die Fortschritte der
Chemie
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Eichengrün, A. Elsas, C. Fromme, C. Hell, C. Laar, H. Langbein, E. Ludwig, W. Nernst, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smits, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer, herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886. (In 6 Heften.) Preis 60 ℳ. — **Für 1887.** (In 6 Heften.) Preis 70 ℳ. — **Für 1888.** (In 7 Heften.) Preis 75 ℳ. — **Für 1889.** (In 7 Heften.) Preis 72,50 ℳ. — **Für 1890.** (In 7 Heften.) Preis 80 ℳ. — **Für 1891.** (1. bis 4. Heft.) Preis 45,50 ℳ. — **Für 1892.** (1. Heft.) Preis 12,50 ℳ. — **Für 1896.** (1. Heft.) Herausgegeben von **K. von Buchka.** Preis 10 ℳ.

Tabellarische Uebersicht der Mineralien

nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet

von **P. Groth.**

Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage.

4. geh. Preis 7 ℳ.

Digitized by Google

Chem. 1508.98

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ZWEITES HEFT

DIE CHEMISCHE STATIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1899

Digitized by Google

ANKÜNDIGUNG.

In den hiermit dem Druck übergebenen Vorlesungen (vorgetragen in Berlin 1897/98) sind die Methoden angeführt, welche unsere jetzige Auffassung über die Struktur der Materie ins Leben riefen.

In erster Reihe wird die Bestimmung der „Molekulargrösse" besprochen, wobei ein in vieler Hinsicht neues Bild von der „Theorie der Lösungen" in deren jetzigem Umfange gegeben ist. Das Ergebniss der Diskussion, welche hierüber gerade in den letzten Jahren, speciell auch in englischen Fachblättern, geführt wurde, ist bei dieser Entwickelung möglichst berücksichtigt.

Die nun folgende Erörterung über den „Molekularbau" bewegt sich wesentlich auf dem Gebiete der organischen Chemie. Dem derzeitigen Standpunkt entsprechend, findet die „Stereochemie" hierbei eine ausführliche Berücksichtigung, insbesondere auch der in neuester Zeit gewonnene Einblick in den Mechanismus der „Spaltung racemischer Verbindungen". Hier fand eben die physikalische Chemie ein geeignetes Arbeitsfeld auf organischem Gebiete.

Der dritte Abschnitt über „Molekularorientierung" ist einerseits krystallographischen Inhalts, bringt dann aber, als wesentlichstes Moment, die erst ganz kürzlich durchgeführten Versuche zur Feststellung der Orientierung eines nach Grösse und Bau bekannten Moleküls im krystallinischem Gefüge, wohl die höchste Aufgabe, welche die Erkenntniss eines starren materiellen Systems sich stellt.

Braunschweig, im Juni 1899.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Digitized by Google

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

ZWEITES HEFT

DIE CHEMISCHE STATIK

Digitized by Google

Digitized by Google

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ZWEITES HEFT

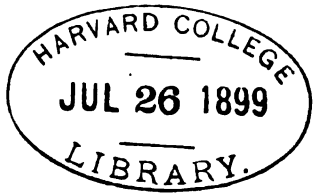
DIE CHEMISCHE STATIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1899

Digitized by Google

fol. Jur. 3508.98.2



Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Digitized by Google

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit über „Chemische Statik“ giebt die Vorlesungen wieder, die von mir als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ im Winter- und Sommersemester 1897/98 an der Universität Berlin abgehalten wurden. Sie schliefst sich als zweites Heft an das erste über „Chemische Dynamik“ an, ist jedoch möglichst selbstständig gehalten und bringt die Methoden, welche über Molekulargröfse, Molekularbau und Molekulargruppierung Aufschluſs geben und also unsere jetzige Auffassung über die Struktur der Materie ins Leben riefen. Die Theorie der Lösungen und die Stereochemie sind, dem derzeitigen Interesse entsprechend, besonders ausführlich behandelt. Daſs Heft I der Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie bereits in französischer und englischer Übersetzung erschienen ist, dürfte vielleicht auch für dieses zweite Heft eine Empfehlung sein.

Charlottenburg, im März 1899.

J. H. van 't Hoff.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNIS DES ZWEITEN TEILES.

Seite

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise 1

Zweiter Teil.

Die chemische Statik.

Inhalt und Einteilung 3
Die atomistische Auffassung 3
Die molekulare Auffassung 5

I. Das Molekulargewicht und die Polymerie 6
Die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege . 6
Physikalische Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts 7

§. 1. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen 8
A. Avogadros Satz 8
B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen . . . 11
1. Gewöhnliches Verfahren 11
2. Dampfdichtebestimmung unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes 12
C. Resultate 13
1. Anschluſs an die atomistische Auffassung 13
2. Bestätigung und Prüfung des Atomgewichts 14
3. Natur der Elementmoleküle und die Polymerie 15
Mehratomigkeit. Wasserstoff 15
Einatomige Elemente. Quecksilber 16
Allotropie der Elemente. Ozon und Sauerstoff 17
Dissociation der Elemente bei hoher Temperatur. Die Halogene 18
Die Polymerie 18

Digitized by Google

Seite

§. 2. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Lösungen . . . 19
A. Die Theorie der verdünnten Lösungen 19
1. Henrys Gesetz und die Konstitution des gelösten Gases . 20
2. Avogadros Satz für gelöste Körper 23
B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern 27
1. Direkte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern 28
a. Vergleich des osmotischen Druckes verschiedener Lösungen (Isotonie) 28
b. Bestimmung des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach 31
2. Indirekte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung . . 33
a. Der Kreisprozefs läfst sich bei konstanter Temperatur durchführen 34
Molekulargewichtsbestimmung durch Tensionsmessung 34
Ableitung vom Gesetz der Tensionsabnahme ohne Thermodynamik 35
Thermodynamische Ableitung vom Gesetze der Tensionsabnahme 38
Abnorme Werte bei abnormer Dampfdichte 40
Erreichbare Genauigkeit bei der Tensionsbestimmung 41
Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsabnahme 42
Teilungsverhältnis 45
b. Der Kreisprozefs läfst sich nicht bei konstanter Temperatur durchführen 46
Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung 46
Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung 48
Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur 50
C. Resultate 51
1. Einfache Molekulargröfse bei gelösten Körpern 51
Gröfsere Molekularkomplexe. Übereinstimmung mit dem Befund aus der Gasdichte 51
Gröfsere Molekularkomplexe bei hydroxylhaltigen Verbindungen 52
2. Entwickelung der stereochemischen Auffassungen 53
3. Abnormale Ergebnisse bei isomorphen Verbindungen . . . 53
4. Abnormale Ergebnisse bei Elektrolyten 54
Die Theorie der elektrolytischen Dissociation 54
Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz gehorchen 58
Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz nicht gehorchen 60

Digitized by Google

Seite

§. 3. Feste Lösungen 62
A. Qualitative Betrachtungen 63
B. Quantitative Ergebnisse 65
1. Isomorphe Mischungen von Elektrolyten 65
2. Krystallinische Mischungen von Nichtelektrolyten 67
Die krystallinischen festen Lösungen 67
Die isomorphen Mischungen 69
3. Amorphe feste Lösungen 70

II. Der Molekularbau (Isomerie, Tautomerie) 73

§. 1. Die Konstitutionsbestimmung 74
A. Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz von den gebundenen Elementen 75
B. Konstitutionsbestimmung auf Grund von Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen von bekannter Strukturformel 77
Intramolekulare Atomumlagerungen 79

§. 2. Die Konfigurationsbestimmung (Stereochemie) 82
A. Konfigurationsbestimmung auf Grund der Zahl von isomeren Derivaten 83
1. Konstitution des Benzols 83
a) Benzol giebt nur ein einziges Monosubstitut 83
b) Existenz von nur drei Bisubstituten 85
c) Unspaltbarkeit der Benzolsubstitutionsprodukte 86
2. Ortsbestimmung bei den Benzolderivaten 88
B. Bestimmung der räumlichen Entfernung im Molekül 90
1. Gegenseitige Einwirkung von verschiedenen Gruppen . . 90
2. Gegenseitige Beeinflussung von verschiedenen Gruppen . 91
C. Die Stereochemie 94
1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden 96
a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden 99
α) Die spontane Spaltung 99
β) Die Spaltung durch Salzbildung mit aktiven Säuren und Basen 106
b. Spaltmethoden, die auf chemischer Wirkung beruhen. Spaltung vermittelst Enzymen und Organismen . . 107
2. Die einfache Kohlenstoffbindung und die mehrfache Asymmetrie 108
Das Princip der freien Drehung 108
Isomerenzahl bei mehrfacher Asymmetrie 109
Inaktiver, nicht spaltbarer Typus 110
Mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome 111
3. Doppelbindung und Ringbindung 114
Die Kohlenstoffdoppelbindung 114
Die Ringbindung 116
4. Stereochemie der anderen Elemente 116
Schlufsbemerkung in Bezug auf Stereomere 117

§. 3. Die Tautomerie 118

Digitized by Google

Seite

III. Die Molekulargruppierung (Die Polymorphie) 124

§. 1. Gesetze, welche die gegenseitige Umwandlung polymorpher Körper beherrschen 125

A. Die stabile Modifikation mufs die kleinere Löslichkeit und die kleinere Tension aufweisen 126

B. Die stabile Modifikation mufs den höheren Schmelzpunkt aufweisen 126

C. Möglichkeit einer Umwandlungstemperatur 127

D. Liegt eine Umwandlungstemperatur vor, so entsteht die bei niederer Temperatur stabile Modifikation aus der anderen unter Wärmeentwickelung 128

E. Polymorphe Modifikationen haben ein konstantes, dem Quotienten der Maximaltensionen entsprechendes Löslichkeitsverhältnis, falls es sich um Lösungsmittel handelt, die so wenig aufnehmen, dafs die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendbar sind 129

§. 2. Die eigentliche Molekulargruppierung 131

A. Die gegenseitige Lage der Molekülcentra im krystallinischen Gefüge 131

1. Das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie (F. C. Neumann) 131

2. Versuch zur Erklärung des geometrischen Grundsatzes durch Anordnung der Molekülcentra (Frankenheim, Bravais) 133

3. Symmetrieverhältnisse der Krystalle 134

4. Sohnckes Punktsysteme 138

5. Das Grundgesetz der physikalischen Krystallographie . . 139

6. Molekülverbindungen 139

B. Die Orientierung der Moleküle im Krystall 140

1. Beziehungen zwischen Symmetrie bei Krystall und Molekül 140

2. Einfluſs der Änderungen im Molekül auf die Krystallform 143

Digitized by Google

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anhaftet, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, dafs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Aus diesem Grunde schien mir für meine Vorlesungen die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie" befolgte Behandlungsweise geeignet, wobei das Ganze in Statik und Dynamik gegliedert wird. Die Statik behandelt den einheitlichen Körper, also die Ansichten über den Bau der Materie, die Molekular- und Atomauffassung, die Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Ich habe weiter eine dritte Abteilung beigefügt, in der die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen werden.

Diese Einteilung habe ich auch bei Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung getroffen worden. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch den Anschlufs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, scheint sie mehr und mehr berufen zu sein, in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes zu treten. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Digitized by Google

Erster Teil: Die chemische Dynamik.

Zweiter Teil: Die chemische Statik.

Dritter Teil: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und auch später nur die molekulare Auffassung hinzu tritt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die damit zusammenhängenden verwickelten Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meist noch ganz in Dunkel gehüllte Problem der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Einige Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik von einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt, wenn man berücksichtigt, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik etwas bedenkliches nur für den Chemiker, der nicht physikalisch vorgebildet ist und auch die Hauptzüge seines eigenen Gebietes noch nicht beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall aus entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung.

Digitized by Google

Zweiter Teil.

Die chemische Statik.

Inhalt und Einteilung. Wie einleitend erwähnt wurde, behandelt die chemische Statik den einheitlichen Körper als Gleichgewichtszustand einfachster Art, der sich nach vollzogener Umwandlung eingestellt hat. Derselbe ist in erster Linie durch die qualitative und quantitative Zusammensetzung definiert. Da jedoch bei gleicher Zusammensetzung Verschiedenheiten der Gleichgewichtslage, z. B. Polymerie und Isomerie, möglich sind, bedarf es einer noch weiter gehenden Charakterisierung. Bezieht man sich dabei auf die äufseren, hypothesenfreien Merkmale, physikalische, wie Bildungswärme, Dichte, optische Drehung, Krystallform u. s. w., oder chemische, wie Affinität, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w., so fehlt bis dahin jeder Einblick, der uns die Voraussage derartiger Polymerie- und Isomerieverhältnisse erlaubt. Anders gestaltet sich die Sachlage, falls man sich auf den Boden der molekularen und atomistischen Auffassung stellt. Wir wollen denn auch in diesem Sinne die Aufgabe der chemischen Statik auffassen, also die Ansichten über den inneren Bau der Materie entwickeln, nachdem ein kurzes Wort über die Grundlage der molekularen und atomistischen Auffassung vorausgeschickt ist.

Die atomistische Auffassung ist bekanntlich ein Erklärungsversuch für die eigentümlichen Verhältnisse, welche sich in der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen zeigten. Auf diesem Gebiete haben sich drei Fundamentalsätze als streng gültig erwiesen:

Digitized by Google

1. Das Gesetz der konstanten Zusammensetzung, welches darauf hinauskommt, dafs eine Verbindung, wie auch immer dargestellt, dieselbe Zusammensetzung zeigt, z. B. Chlorsilber immer 75,26 Proz. Silber enthält.

2. Das Gesetz der multiplen Proportionen, wonach ein Paar Elemente, welche in verschiedenen Verbindungen nebeneinander vorkommen, im selben Verhältnisse auftreten oder in Verhältnissen, die zu einander in ganzzahliger Beziehung stehen. Vergleichen wir z. B.:

Chlorsilber (mit 24,74 Proz. Chlor und 75,26 Proz. Silber) und Silberchlorat (mit 18,54 Proz. Chlor und 56,4 Proz. Silber),

so ist das Verhältnis zwischen Chlor und Silber in beiden gleich, resp.:

$$24{,}74 : 75{,}26 = 0{,}329 \quad \text{und} \quad 18{,}54 : 56{,}4 = 0{,}329.$$

Vergleichen wir andererseits:

Chlorjod (mit 21,84 Proz. Chlor und 78,16 Proz. Jod) und Jodtrichlorid (mit 8,52 Proz. Chlor und 91,48 Proz. Jod),

so stehen die beiden Verhältnisse zwischen Chlor und Jod in ganzzahliger Beziehung, denn:

$$21{,}84 : 78{,}16 = 0{,}279 \quad \text{und} \quad 8{,}52 : 91{,}48 = 0{,}093 = {}^1/_3\, 0{,}279.$$

3. Das Gesetz des konstanten Verbindungsverhältnisses, welches aussagt, dafs zwei Elemente sich mit gleichen Mengen eines dritten in einem Verhältnis verbinden, das demjenigen bei der direkten Vereinigung gleich ist oder dazu in einer ganzzahligen Beziehung steht. Vergleichen wir z. B.:

Chlorsilber (mit 24,74 Proz. Chlor und 75,26 Proz. Silber), Jodsilber (mit 54,04 Proz. Jod und 45,96 Proz. Silber) und Chlorjod (mit 21,84 Proz. Chlor und 78,16 Proz. Jod),

so ist das Verhältnis der an gleichen Mengen, z. B. 75,26 Thln. Silber, gebundenen Elemente:

$$24{,}74 : 54{,}04\ \frac{75{,}26}{45{,}96} = 0{,}279$$

also dasselbe wie bei direkter Bindung von Chlor und Jod.

Hätten wir Jodtrichlorid (mit dem Verhältnis 0,093) hinzugezogen, dann würde sich offenbar die durch ganze Zahlen ausdrückbare Beziehung 3 : 1 herausgestellt haben.

Digitized by Google

Diese drei Grundsätze finden in der atomistischen Auffassung ihre Erklärung. Angenommen, dafs die Elemente Chlor, Silber und Jod in diskreten Massenteilchen, Atomen, von bestimmtem Gewicht auftreten (Chlor = Cl = 35,5; Silber = Ag = 108; Jod = J = 127), so hat man:

1. Im Symbol Cl Ag als Darstellung der Teilchen, aus denen Chlorsilber besteht, den Ausdruck für dessen konstante Zusammensetzung.

2. Im Symbol $Cl O_3 Ag$ für Silberchlorat den Ausdruck, dafs hier Chlor und Silber im selben Verhältnis auftreten wie in Chlorsilber, während die Formeln Cl J und $Cl_3 J$, allgemein $Cl_n J_m$ und $Cl_p J_q$, sofort auf die ganzzahlige Beziehung zwischen den Verhältnissen, in denen Jod und Chlor auftreten, im letzten Falle:

$$\frac{mJ}{nCl} : \frac{qJ}{pCl} = \frac{m}{n} : \frac{q}{p} = mp : nq$$

hinweisen.

3. Das konstante oder multiple Bindungsverhältnis zwischen Chlor und Jod, indirekt (an gleiche Silbermenge gebunden) und direkt, läfst sich ebenfalls aus den drei allgemeinen Symbolen

$$Cl_p Ag_q, \quad J_r Ag_s \quad \text{und} \quad Cl_n J_m$$

herleiten, indem das Verhältnis der an dieselbe Silbermenge gebundenen Halogene und das direkte Bindungsverhältnis resp. durch

$$\frac{pCl}{qAg} : \frac{rJ}{sAg} = \frac{psCl}{qrJ} \quad \text{und} \quad \frac{nCl}{mJ}$$

dargestellt werden, während:

$$\frac{psCl}{qrJ} : \frac{nCl}{mJ} = psm : qrn.$$

Es sei noch hinzugefügt, dafs die Annahme der Unveränderlichkeit dieser Atome, nach Quantität und Qualität, einen einfachen Ausdruck für die empirischen Gesetze der konstanten Stoffmenge und der Unverwandelbarkeit der Elemente bieten.

Die molekulare Auffassung stellt sich als direkte Schlufsfolgerung aus der atomistischen Annahme dar und beruht also ebenfalls auf chemischer Grundlage. Sehr wichtig ist aber,

Digitized by Google

dafs sie in unabhängiger Weise auf physikalischem Gebiet zur Entwickelung kam und die hier gefundenen Beziehungen zwischen den Molekulargewichten sich mit den auf chemischer Grundlage erhaltenen in vollen Einklang bringen liefsen.

Indem wir uns dieser Auffassung über das Wesen der Materie anschliefsen und als Hauptziel die Erklärung der Verschiedenheit der Eigenschaften bei Gleichheit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung verfolgen, kommt als erster Punkt das Molekulargewicht in Betracht, mit der speciellen Art von Isomerie, welche auf verschiedenes Molekulargewicht zurückgeführt werden kann und als Polymerie bezeichnet wird. In zweiter Linie erscheint dann der innere Bau des Moleküls mit den dabei möglichen Unterschieden, welche an die Erscheinung der Isomerie im engeren Sinne verknüpft sind. Schliefslich kommt die gesetzmäfsig angeordnete Gruppierung der Moleküle zum krystallinischen Gefüge, dessen Verschiedenheit die Erscheinung der Polymorphie oder physikalischen Isomerie veranlafst. Dem entsprechend ist die folgende Einteilung gewählt:

I. Das Molekulargewicht und die Polymerie.
II. Der Molekularbau und die Isomerie.
III. Die Molekulargruppierung und die Polymorphie.

I. Das Molekulargewicht und die Polymerie.

Wie oben betont wurde, beruht die molekulare Auffassung sowohl auf chemischer als auf physikalischer Grundlage. Dem entsprechend gehören auch die Methoden der Bestimmung des Molekulargewichts einerseits der Chemie, andererseits der Physik an.

Die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege geht von der atomistischen Auffassung aus, wonach das Molekül aus Atomen aufgebaut ist. Enthält eine Verbindung z. B. p, q und r Proz. resp. Kohlenstoff (C = 12), Wasserstoff (H = 1) und Sauerstoff (O = 16), so ist das Verhältnis der Atomzahlen a, b und c an die Beziehung:

$$a : b : c = \frac{p}{12} : q : \frac{r}{16}$$

Digitized by Google

gebunden, wozu noch die Bedingung hinzutritt, dafs a, b und c ganze Zahlen seien. Allerdings läfst sich a, b und c in dieser Weise nicht ohne weiteres feststellen, denn hat man dafür das kleinste, ganzzahlige Verhältnis ausgerechnet, so werden sämtliche Molekularformeln

$$(C_a H_b O_c)_n,$$

wo n gleich eins oder aber eine gröfsere ganze Zahl ist, der Grundbedingung Genüge leisten.

Die Bestimmung von n fordert also ein zweites Merkmal, das auf chemischem Gebiete meistens mit genügender Wahrscheinlichkeit, jedoch bis jetzt nicht mit absoluter Sicherheit, zur Entscheidung führt. Es wird in dem chemischen Verhalten, also Bildung und Umwandlung, gefunden, indem die daraus hervorgehende Beziehung zu anderen Molekulargröfsen berücksichtigt wird. Wählen wir z. B. die Essigsäure:

$$(CH_2O)_n$$

und berücksichtigen wir, dafs dieselbe durch Oxydation aus Alkohol entsteht, für welchen C_2H_6O die kleinste mögliche Formel ist, während das gebildete Silbersalz als $C_2H_3AgO_2$ ebenfalls wenigstens zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthält, so ist $n = 1$ für Essigsäure so gut wie ausgeschlossen und $n = 2$ sehr wahrscheinlich geworden.

Da diese chemischen Methoden, wiewohl für die Praxis zumeist ausreichend, nicht dem logischen Einwand entgehen können, dafs sie sich nach den Umwandlungsprodukten richten und dafs bei der Umwandlung eine Änderung des ganzen Molekularkomplexes stattfinden kann, z. B. die Bildung der Essigsäure nach:

$$C_2H_6O + 2O = 2CH_2O + H_2O$$

vor sich gehe, während andererseits immerhin nur auf eine wahrscheinliche Minimalgröfse für das Molekül geschlossen werden kann, so ist es eine sehr willkommene Ergänzung, dafs physikalische Methoden dazu geeignet sind, den betreffenden Körper direkt in Bezug auf die Molekulargröfse zu prüfen.

Bei der nachstehenden Zusammenstellung der physikalischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts erscheint es dem Arbeitsplan entsprechend, eine Auswahl zu treffen.

Digitized by Google

Einerseits stehen die auf Avogadros Satz beruhenden Methoden, welche bei verdünnten Gasen und Lösungen Anwendung finden. Andererseits sind, speciell bei Flüssigkeiten, Bestimmungsmethoden anwendbar, von denen die von Eötvös, Ramsay und Shields, welche an die Anderung der Kapillarkonstante mit der Temperatur anknüpfen, als Beispiel zu nennen sind; dem empirischen Charakter derartiger Methoden entsprechend, finden dieselben ihren Platz im dritten Teil, der eben über Beziehungen zwischen Eigenschaften (also auch Kapillaritätskonstanten) und Zusammensetzung (also auch Molekulargröfse) handelt. Wir beschränken uns also hier auf:

§. 1. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen.
§. 2. „ „ „ Lösungen.
§. 3. „ „ festen Lösungen.

§. 1. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen.

A. Avogadros Satz.

Der von Avogadro aufgestellte Satz, auf den sich die Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen gründet, kommt bekanntlich darauf hinaus, dafs gleiche Volumina verdünnter Gase, bei demselben Druck und derselben Temperatur gemessen, gleich viele Moleküle enthalten und also das Verhältnis der Molekulargewichte demjenigen der Gewichte dieser Gasvolumina entspricht.

Der betreffende Satz, welcher bei seiner Aufstellung eine glückliche Zusammenstellung schon bekannter Thatsachen war, fand seine Bestätigung darin, dafs derselbe die Voraussagung neuer Thatsachen, wie die Spaltung des Chlorammoniums bei Vergasung, mit Erfolg erlaubte. Ausserdem liefs sich derselbe aus der kinetischen Gastheorie herleiten. Indem wir die Bestätigungen später als „Resultate“ anführen werden, sei hier die theoretische Ableitung vorgeführt.

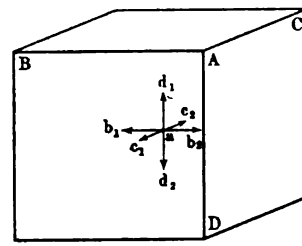
Die kinetische Gastheorie, welche sich bekanntlich die Gase als aus kleinen, vollkommen elastischen, bewegenden Kugeln bestehend denkt, schliefst den Satz von Avogadro als Grenz-

Digitized by Google

gesetz für äufserste Verdünnung in sich. Bei derartig weitgehender Verdünnung fallen gegenseitige Attraktionen der sich bewegenden Moleküle fort und auch der Inhalt dieser Moleküle verschwindet dem vom Ganzen eingenommenen Gesamtraum gegenüber. Die Ableitung des Avogadroschen Satzes auf kinetischer Grundlage ist, allgemein gehalten, sehr umständlich, und dem Zweck dieses Werkes entsprechend mag es genügen, die Ableitung unter speciellen vereinfachenden Annahmen zu geben.

In erster Linie soll als vereinfachendes Moment angenommen werden, dafs die Geschwindigkeit sämtlicher Gasmoleküle gleich, etwa C Meter pro Sekunde, sei. In zweiter Linie sei die Bewegung innerhalb des kubischen, V Kubikmeter grofsen Gefäfses (Fig. 1), das wir betrachten wollen, derart verteilt, dafs nur Bewegungen senkrecht zu den Grenzebenen vorkommen, und zwar gleichmäfsig derart verteilt, dafs von den N vorhandenen Molekülen je ein Sechstel sich resp. nach vorn, rückwärts, nach links, rechts, oben und unten bewegt. Auf die Flächeneinheit (Quadratmeter) stöfst also in der Zeiteinheit (Sekunde) ein Sechstel der Moleküle, welche in einem senkrecht zur Fläche befindlichen Parallelopiped von der Länge C vorhanden sind, also:

Fig. 1.



$$\frac{NC}{6V}.$$

Dieselben werden mit gleicher Geschwindigkeit zurückgeworfen; das Ganze hat also in der Sekunde eine Beschleunigung von $2C$ Meter entgegen der früheren Bewegungsrichtung erfahren. Dazu ist eine Kraft (der Druck P in Kilogrammen pro Quadratmeter) notwendig, welche, entsprechend dem Satze, dafs:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung}$$

sich folgenderweise berechnet:

$$P = \frac{NC}{6V} M \times 2C = \frac{NMC^2}{3V} \text{ oder } PV = {}^1/_3 NMC^2,$$

wo M die Masse eines Moleküls.

Digitized by Google

Für zwei Gase haben wir also bei gleichem Druck und Volumen:

(1) $$N_1 M_1 C_1^2 = N_2 M_2 C_2^2.$$

Die dritte Bedingung, die Gleichheit der Temperatur, schliefst nun aber eine weitere Beziehung in sich, denn es läfst sich beweisen, dafs diese Gleichheit der Temperatur einer Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht, also:

(2) $$^1/_2 M_1 C_1^2 = {}^1{}_2 M_2 C_2^2$$

wonach, in Verbindung mit (1), entsteht:

$$N_1 = N_2$$

d. h. gleiche Molekülzahl bei gleichem Volum, Druck und Temperatur.

Bevor wir die Methoden beschreiben, welche die Anwendung dieses Avogadroschen Satzes erlauben, sei derselbe in eine einfache mathematische Form gebracht, die auch das Boyle- und Gay-Lussacsche Gesetz in sich schliefst. Der Ausdruck der letzteren zwei ist bekanntlich:

$$PV = RT.$$

Wird von verschiedenen Gasen die molekulare Menge genommen, so ist, nach dem eben entwickelten Avogadroschen Satze, für gleichen Druck (P) und Temperatur (T), auch das Volum (V) gleich, was also darauf hinauskommt, dafs R auf molekulare Mengen bezogen, für sämtliche Gase einen konstanten Wert hat. Nehmen wir zur Berechnung dieses Wertes von R das Kilogrammmolekül, etwa 2 kg Wasserstoff, zur Grundlage, so ist bei Atmosphärendruck und 0° C.:

$$P = 10333 \text{ kg pro Mtr.}^2, \quad T = 273, \quad V = \frac{2}{0{,}08956} \text{ Mtr.}^3$$

da 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck 0,08956 g wiegt. Also

$$R = 845{,}2.$$

Da diese Zahl zufällig ungefähr dem doppelten Äquivalent einer Kalorie in Kilogrammmetern $\left(\frac{1}{A} = 423\right)$ entspricht, vereinfacht sich der Ausdruck für das Boyle-, Gay-Lussac- und Avogadrosche Gesetz annähernd zu:

$$APV = 2T.$$

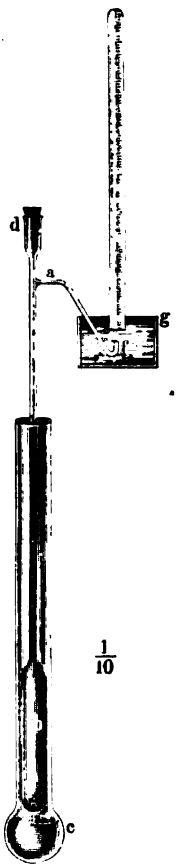
Digitized by Google

B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen.

1. Gewöhnliches Verfahren.

Die Anwendung des Avogadroschen Satzes, früher das einzige Hülfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung, hat sich seit der Ausarbeitung der auf dem Boden der Lösungstheorie ruhenden bequemen Methoden, in der Praxis wesentlich auf das Verfahren von Viktor Meyer beschränkt[1]).

Fig. 2.



Wie bei sämtlichen Methoden, kommt das betreffende Verfahren darauf hinaus, dafs das Volum V eines bekannten Gewichtes G als Gas oder Dampf bei bestimmtem Druck P und gegebener Temperatur T gemessen wird. Ein gleiches Wasserstoffvolum würde unter diesen Umständen

$$0{,}08956\ VP\ \frac{273}{T} = 24{,}45\ \frac{PV}{T}$$

wiegen, falls Gewicht, Volum, Druck und Temperatur resp. in Gramm, Litern, Atmosphären und absoluten Centigraden gegeben sind. Da unter den beschriebenen Umständen nach Avogadro Proportionalität zwischen Gesamtgewicht und Molekulargewicht besteht, erhält man:

$$G : 24{,}45\ \frac{PV}{T} = M : 2,$$

wo M dem gesuchten Molekulargewicht und 2 dem des Wasserstoffs entspricht (s. S. 16).

Bei der Ausführung nach Viktor Meyer wird ein cylindrisches Gefäfs b (Fig. 2) von etwa 200 ccm Inhalt, das in einen langen Hals mit angesetztem Seitenrohr af ausläuft, mit Luft resp. Stickstoff gefüllt und auf eine passende konstante Temperatur gebracht. Wird jetzt die gewogene Substanzmenge ver-

[1]) Siehe auch Berl. Ber. 30, 1926.

Digitized by Google

mittelst einer bei d angebrachten Fallvorrichtung in den Cylinder geworfen, so verdrängt der entstehende Dampf ein gleich grofses Luftvolum, welches aus dem Seitenrohr af entweicht und in einem graduierten Rohre über Wasser g aufgefangen wird.

Der grofse Vorteil dieses Verfahrens besteht bekanntlich darin, dafs die Verdampfung bei sehr hohen Temperaturen vorgenommen werden kann, welche sich nicht mehr genau ermitteln lassen. Auf das Resultat ist diese mangelhafte Kenntnis ohne Einflufs, da die zur Berechnung des Molekulargewichts notwendige Temperatur diejenige des graduierten Rohres, nicht diejenige des Cylinders ist.

2. Dampfdichtebestimmung unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes.

Wir wollen hier eine zweite Methode anführen, die, wiewohl für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von Gasen und Dämpfen bis dahin ohne Bedeutung, dennoch durch geeignete Anwendung auf Lösungen in der letzten Zeit von Interesse wurde.

Diese Methode gründet sich auf der Anwendung des zweiten Hauptsatzes, wie derselbe (Heft 1, S. 11) für den Verdampfungsprozefs in folgender Form gegeben wurde:

$$A\,V dP = q\,\frac{dT}{T},$$

wo A das Arbeitsäquivalent $= {}^1/_{423}$, V die Volumzunahme bei Verdampfung in Mtr.^{3} einer Menge (etwa 1 kg), die dabei q Kalorien absorbiert; P ist der Druck des gesättigten Dampfes in Kilogrammen pro Mtr.^{2}. Eine Dampfdichte — also eine Molekulargewichtsbestimmung — ergiebt sich aus dieser Beziehung, indem V, bei genügend verdünntem Zustande in gesättigtem Dampfe, dem Dampfvolum selber gleich zu setzen ist und also die Volumbestimmung durch die der Tensionsänderung mit der Temperatur und die der latenten Dampfwärme ersetzt wird.

Nehmen wir Wasser als Beispiel mit den Daten:

$P_{10} = 9{,}14$ Mm., $P_{20} = 17{,}363$ Mm., $q_{15} = 584$ Kal.,

Digitized by Google

so wird, ohne Integration, unter Benutzung der Form:

$$V = \frac{q \Delta T}{A T \Delta P} = \frac{584 . 10}{288 . 8{,}223 . 13{,}6\, A} = 77,$$

wo 13,6 das spec. Gew. des Quecksilbers ist. 77 Mtr.³ Wasserstoff wägen bei 13,2515 Mm. und 15°:

$$77 . 0{,}08956 \, \frac{13{,}2515}{760} \cdot \frac{273}{288} = 0{,}114 \text{ kg}$$

also wird das Molekulargewicht des Wassers nach Avogadro:

$$M : 2 = 1 : 0{,}114$$

$$M = 17{,}6$$

was dem bekannten Wert $H_2O = 18$ nahe kommt.

So zeigt auch die Beobachtung für Essigsäuredampf eine abnormale Molekulargröfse. Dieselbe sei in vereinfachter Weise berechnet, indem man sich nicht, wie oben, auf das Kilogramm, sondern auf das aus der Dampfdichte hervorgehende Molekulargewicht M bezieht. Es ist dann:

$A V P = 2 T$ und also $\frac{dP}{P} = \frac{M q dT}{2 T^2}$ oder $M = \frac{2 T^2 dP}{q P dT}$.

Wird hier eingeführt

$$P_{10} = 6{,}6 \text{ Mm.}, \quad P_{20} = 11{,}6 \text{ Mm.}, \quad q = 85 \text{ Kal.},$$

so ist:

$$M = \frac{2 . 288^2 . 5}{85 . 9{,}1 . 10} = 107$$

statt 60 ($= C_2H_4O_2$), was der aus direkter Dampfdichtebestimmung hervorgehenden bekannten Thatsache entspricht, dafs Essigsäure als gesättigter Dampf fast doppelte Molekulargröfse aufweist resp. zum gröfseren Teil aus Doppelmolekülen besteht.

C. Resultate.

1. Anschlufs an die atomistische Auffassung.

Das wissenschaftliche Fundamentalinteresse der bei der Anwendung von Avogadros Satz erzielten Resultate besteht in der vollkommenen Durchführbarkeit des Anschlusses zwischen den auf chemischem Boden gewonnenen Atomgewichten und den auf physikalischer Grundlage bestimmten Molekulargewichten.

Die aus der Atomistik hervorgehende Notwendigkeit, dafs bei Umwandlungen die beteiligten Moleküle in ganzzahligem

Digitized by Google

Verhältnisse stehen müssen, wie etwa bei der Verbrennung von Methan (CH_4) in Stickstoffoxydul (N_2O):

$$CH_4 + 4N_2O = CO_2 + 2H_2O + 4N_2,$$

entspricht dem von Gay-Lussac gefundenen Gesetz, dafs bei Umwandlungen die Gasvolumina in ganzzahligem Verhältnisse stehen. Nach Avogadro läfst sich dasselbe aber sofort aus der Gleichung in Form der darin vorkommenden Koeffizienten herauslesen, da sämtliche Molekülsymbole dem gleichen Volum entsprechen, also:

Vol. CH_4 : Vol. N_2O : Vol. CO_2 : Vol. H_2O : Vol. $N_2 = 1:4:1:2:4$.

Am einfachsten gestaltet sich diese Beziehung bei den Elementen. Das Verhältnis ihrer Molekulargewichte, also ihrer Gasdichten, mufs entweder demjenigen der Atomgewichte gleich sein oder, falls die Moleküle aus Atomen in verschiedener Anzahl aufgebaut sind, dazu in ganzzahliger Beziehung stehen. Die scharfe Prüfung wird dadurch erschwert, dafs Avogadros Satz nur bei unendlicher Verdünnung Gültigkeit beansprucht. Eine Extrapolation in dieser Richtung führte neuerdings[1]) zum Schlufs, dafs die Dichten von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sich bei unendlicher Verdünnung verhalten würden wie:

1,0074 : 14,007 : 16,

während Ostwald für die Atomgewichte angiebt:

1,0032 : 14,041 : 16.

2. Bestätigung und Prüfung des Atomgewichts.

Der Bestimmung des Atomgewichts auf rein chemischem Wege haftet eine Unsicherheit an, die auch in der Geschichte der Atomgewichte sich zeigte und sich aus folgender Ueberlegung ergiebt. Wählt man sich irgend eine Einheit, z. B. $H = 1$ oder, was aus analytischen Rücksichten geeigneter erscheint, $O = 16$, so ist z. B. die Analyse des Berylliumoxyds mit 36,3 Proz. Beryllium nicht ohne weiteres für das Atomgewicht des Berylliums entscheidend, sondern von der Formel des Berylliumoxyds ab-

[1]) D. Berthelot, Compt. rend. 126, 954.

Digitized by Google

hängig. Wird dieselbe als BeO aufgefafst, so entsteht ohne weiteres:

$$\mathrm{Be} : \mathrm{O} = 36{,}3 : 63{,}7 = x : 16$$
$$x = 9{,}1;$$

wird jedoch Be_2O_3 gewählt, und beide Ansichten hatten ihre Vertreter, dann ergiebt sich:

$$2\,\mathrm{Be} : 3\,\mathrm{O} = 36{,}3 : 63{,}7 = 2x : 3 \,.\, 16$$
$$x = \frac{3}{2}\,9{,}1.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung hat hier und in entsprechenden Fällen endgültige Entscheidung gebracht. Die Nichtflüchtigkeit der Sauerstoffverbindung verhinderte dort diese Bestimmung, aber bei den Chlorverbindungen war dieselbe möglich. Bei den resp. Annahmen wären die Molekulargewichte:

$$\mathrm{M(BeCl_2)} = 9{,}1 + 71 = 80{,}1, \quad \mathrm{M(BeCl_3)} = \frac{3}{2}9{,}1 + 106{,}5 = 120.$$

Die erste Zahl wurde von Nilson und Petterson[1]) gefunden und damit das Atomgewicht 9,1 endgültig festgestellt. Nur Halbierung des Atomgewichts u. s. w. wäre noch möglich und so giebt diese Methode nur Maximalwerthe, unterhalb welche man jedoch weder aus chemischen, noch aus physikalischen Gründen zu gehen braucht, und die auch anderweitig eine innere Bestätigung fanden (S. 17).

3. Natur der Elementmoleküle und die Polymerie.

Mehratomigkeit. Wasserstoff. Ein Hauptresultat der Molekularforschung bei den Elementen bezieht sich auf die meistens Mehratomigkeit ihrer Moleküle. Führen wir für den bestimmten Fall, Wasserstoff, die zwei Thatsachen an, die zur Beweisführung ausreichen, so sind es:

Die Dichte der Salzsäure, auf Wasserstoff bezogen, ist 18,25 und Salzsäure enthält 2,74 Proz. Wasserstoff.

Da die Dichten sich nach Avogadro wie die Molekulargewichte verhalten, läfst sich aus diesen Daten das Verhältnis

[1]) Siehe auch Rosenheim und Woge, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 283.

Digitized by Google

zwischen den im Wasserstoff- und Salzsäuremolekül vorhandenen Wasserstoffmengen berechnen:

$$1 : 18{,}25 \frac{2{,}74}{100} = 2 : 1.$$

Im Wasserstoffmolekül ist also das Doppelte der Wasserstoffmenge vorhanden, die sich im Salzsäuremolekül befindet, und da im letzteren nicht weniger als ein Atom Wasserstoff vorhanden sein kann, müssen im Wasserstoffmolekül wenigstens zwei anwesend sein. Derartige Betrachtungen führten bisher niemals zur notwendigen Annahme, daſs ein Wasserstoffmolekül mehr als zweiatomig sei und so wird es vorderhand als zweiatomig betrachtet, entsprechend dem Molekularsymbol H_2. Als Einheit bei Molekulargewichtsbestimmung wird deshalb meistens Wasserstoff mit $M = 2$ zur Grundlage gewählt.

Die meisten untersuchten Elemente sind, wie Wasserstoff, zweiatomig; nur wenige haben mehrere, wie Phosphor P_4, Arsen As_4, und Schwefel S_8.

Einatomige Elemente. Quecksilber. Ganz besonders interessant sind diejenigen Fälle, in denen aus den oben entwickelten Gründen das Elementmolekül als einatomig zu betrachten ist. Für Quecksilber wurde dies zunächst als wahrscheinlich hervorgehoben; die seitdem dampfförmig untersuchten Metalle (Zink, Cadmium, Kalium, Natrium) scheinen dasselbe Verhalten aufzuweisen und die neuentdeckten Elemente Argon und Helium gehören ebenfalls in diese Kategorie hinein. Das Quecksilber hat aber überdies zu einer wichtigen Untersuchung Kundts und Warburgs geführt, durch welche eine Schluſsfolgerung aus der kinetischen Theorie in Bezug auf einatomige Gase Bestätigung fand. Es handelt sich dabei um das Verhältnis der specifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum. Letztere hat offenbar den kleineren Wert und entspricht bei einatomigen Gasen der Zunahme der lebendigen Kraft der Molekularbewegung; bei mehratomigen Gasen würde sich noch eine auf Atombewegung beziehende, nicht berechenbare Gröſse hinzufügen. Nach der früheren Gleichung

$$PV = {}^1/_3 NMC^2$$

Digitized by Google

ist diese lebendige Kraft:

$$^1/_2 NMC^2 = {}^3/_2 PV,$$

also die Zunahme pro Grad:

$${}^3/_2 \alpha PV,$$

wo $\alpha = {}^1/_{273}$.

Findet freie Ausdehnung (bei konstantem Druck) statt, handelt es sich also um die specifische Wärme bei konstantem Druck, so wird die aufgenommene Wärme auch noch für eine äufsere Arbeitsleistung in Anspruch genommen, welche offenbar pro Grad:

$$\alpha PV$$

beträgt. Das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen ist also:

$${}^3/_2 \alpha PV + \alpha PV : {}^3/_2 \alpha PV = 5 : 3 = 1{,}67$$

während es für mehratomige Gase kleiner ist, da dann das Glied $^3/_2 \alpha PV$ wegen der lebendigen Kraft der Atombewegung gröfser wird. Bekanntlich wurde für Quecksilberdampf aus der Schallgeschwindigkeit die erwartete Zahl 1,67, für mehratomige Gase dagegen kleinere Werte gefunden.

Da nach S. 15 die bis dahin bestimmten Atomgewichte streng genommen Maximalwerte sind, liegt im kalorischen Befunde bei Quecksilber eine Andeutung vor, dafs hier wenigstens das Maximum nicht zu hoch gegriffen ist.

Allotropie der Elemente. Ozon und Sauerstoff. Ein drittes wichtiges Resultat der Molekulargewichtsbestimmung bei Elementen war die Deutung auf dem Boden der molekularatomistischen Auffassung von eigentümlichen, verschiedenen Verhalten eines und desselben Elementes in zwei sogenannten allotropen Formen. Sauerstoff und Ozon liefern hierzu das frappanteste Beispiel. Soret stellte fest, dafs Ozon bei dessen Verwandlung in Sauerstoff sein Volum um die Hälfte vergröfsert und somit bei der Zweiatomigkeit der Sauerstoffs (O_2) als O_3 anzusprechen ist, sodafs die Umwandlungsgleichung:

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

auf Vermehrung der Molekülzahl um die Hälfte hinweist, und somit, nach Avogadro, auf Vermehrung des Volums in gleichem Verhältnis.

Digitized by Google

Dissociation der Elemente bei hoher Temperatur. Die Halogene. Eine sehr willkommene Bestätigung der obigen Annahme von mehratomigen Elementmolekülen wurde beigebracht durch das Darthun der Möglichkeit, diese Moleküle zu spalten. Schon beim Schwefel, dessen Dampfdichte bei nicht allzu hoher Temperatur auf Moleküle S_8 weist, zeigte sich bei etwa 1000° eine allmähliche abnorme Volumvermehrung, die schliefslich zu einer der Formel S_2 entsprechenden Dichte führte. Der weitere Schritt in dieser Richtung, das Bewirken des totalen Molekulzerfalles, gelang dann Victor Meyer bei den Halogenen, indem er zunächst beim Jod nachwies, dafs die unterhalb 600° dem zweiatomigen Molekül J_2 entsprechende Dichte sich bis oberhalb 1400° halbiert, unter Bildung also von einatomigen Molekülen oder freien Atomen.

Es sei hinzugefügt, dafs auf diesem Wege die Aussicht einer Spaltung der Elemente selber, falls überhaupt möglich, liegt; das einatomige Molekül bildet eben das letzte Stadium im Abbau des unzerlegten Grundstoffs, geht der Abbau weiter, dann ist Spaltung erzielt. Es war gerade dieser Gesichtspunkt, den Victor Meyer bei seinen letzten Untersuchungen verfolgte. Schon in seinem Lübecker Vortrag „Probleme der Atomistik“ (1896) wies er auf dieses Ziel hin. Seitdem hat er sich bis zu seinem Lebensende bemüht, die in dieser Richtung gehenden Versuche durchzuführen[1]) und Molekulargewichtsbestimmungen bis zu 2000° in Aussicht gestellt. Die Gefäfse aus Glas waren schon längst durch andere aus Porzellan ersetzt, dieses Material wiederum durch Platin resp. dessen noch schwerer schmelzenden Legierung mit 25 Proz. Iridium. Ganz zuletzt traten dann aus Magnesia hergestellte Gefäfse hinzu, welche in einem Kalkofen die durch Verbrennung von Graphit in Sauerstoff erzeugte Temperatur von 2000° aushielten. Weiterer Zerfall als bis zu einatomigen Molekülen wurde jedoch bis dahin bei keinem Element erzielt.

Die Polymerie. Die verschiedene Molekulargröfse, welche bei den Elementen mit verschiedenem Verhalten zusammengeht,

[1]) Berl. Ber. 30, 1926.

Digitized by Google

tritt bekanntlich bei Verbindungen gleicher Zusammensetzung speciell in der organischen Chemie auf und wird dort als Polymerie bezeichnet. Ganze Reihen, wie z. B.

$$(CH_2)_n,$$

gleich zusammengesetzte Körper, sind dort bekannt, wo n von 2 bis in die 30 gehen kann, begleitet von einer entsprechenden Änderung der Dampfdichte und chemischem Verhalten, indem z. B. bei Aufnahme von Brom sofort verschieden zusammengesetzte Körper entstehen:

$$(CH_2)_n Br_2.$$

§. 2. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Lösungen.

Nachdem durch Avogadro die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen und Dämpfen dargethan war, ist durch die neue Entwickelung der Theorie der Lösungen dieselbe auch für letztere vorhanden. Diese Theorie sei also hier zunächst entwickelt und daran anschliefsend die auf dieselbe gegründeten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung nebst Resultaten und Anwendungen.

A. Die Theorie der verdünnten Lösungen.

Indem die Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen und Dämpfen sich auf direkte Anwendung des Avogadroschen Satzes gründete, sind bei den verdünnten Lösungen die verschiedensten Methoden, auf Gefrier- und Siedepunkts-, auf Tensionsbestimmung u. s. w. basierend, in Anwendung gebracht. Sämtliche Methoden lassen sich aber in Zusammenhang bringen mit, resp. als Schlufsfolgerungen ableiten aus, einem, dem Avogadroschen Satze vollkommen entsprechenden Gesetze, welches sich jedoch auf osmotischen statt auf Gasdruck bezieht und aussagt, dafs Lösungen, die bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck ausüben, auf gleichem Volum gleich viel gelöste Moleküle enthalten. Es läfst sich dieser Satz in sehr verschiedener

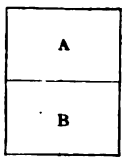
Digitized by Google

Weise herleiten. Wir wollen hier von den nach Molekularbeschaffenheit bekannten Gasen ausgehen und unseren Weg über die Gaslösung suchen.

1. Henrys Gesetz und die Konstitution des gelösten Gases.

Nehmen wir irgend ein Gas von bekannter Molekularbeschaffenheit, z. B. Stickstoff (N_2) und eine Flüssigkeit, Wasser, in der sich dieses Gas zu lösen vermag, und suchen wir die Frage zu beantworten, ob der gelöste Stickstoff der Formel N_2 entspricht, oder vielleicht als N oder N_4 u. s. w. resp. als irgend ein Hydrat vorhanden ist. Wir betrachten dann das Gleichgewicht, das bekanntlich eintritt, nachdem sich das Wasser B (Fig. 3) mit dem Stickstoff A gesättigt hat, für die betreffenden Druck- und Temperaturverhältnisse. Das eingetretene Gleichgewicht hat, kinetisch betrachtet, seinen Grund darin, dafs in gegebener Zeit von den als Gas vorhandenen Molekülen ebensoviele in B hineinwandern, als aus dieser Lösung hervortreten[1]).

Fig. 3.



Hieraus geht aber eine Konsequenz hervor für den Fall, dafs in B nur Moleküle N_2 vorhanden sind, die also den als Gas vorhandenen in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Wird dann die pro Volumeinheit in A vorhandene Menge verdoppelt, so mufs dies auch in B der Fall sein, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt, da, bei genügender Verdünnung, diese Änderung sowohl die Zahl der von A in B übertretenden gasförmigen, als die von B in A eintretenden gelösten Moleküle verdoppeln wird. Also ist in diesem Falle die Konzentration C der Lösung dem Druck P des Gases proportional

$$C = kP,$$

[1]) Bei den nachfolgenden Betrachtungen kann man sich den Dampf des Lösungsmittels, welcher, wiewohl er diese Betrachtungen nicht hinfällig macht, dennoch in A vorhanden ist, abwesend denken, indem man B von A durch eine Membran abgetrennt denkt, welche nur den gelösten Stickstoff, nicht das Wasser durchläfst.

Digitized by Google

ein Gesetz, das bekanntlich unter dem Namen Henrys Gesetz auf die Mehrheit der verdünnten Gaslösungen anwendbar ist.

Denken wir uns den Fall jetzt anders, zunächst, dafs Stickstoff in Wasser als N und nicht als N_2 vorhanden ist, so wird auch das Absorptionsgesetz ein ganz anderes. Zur Herleitung dieses abgeänderten Gesetzes denke man sich, dafs auch im Gas eine, sei es verschwindend kleine, Menge Stickstoff als N vorhanden ist, so wird sich zwischen demselben und dem im Wasser vorhandenen ein Gleichgewicht einstellen wie oben und also die Proportionalität bestehen wie dort:

$$C = k_1 P_N,$$

wo P_N der sehr kleine Partialdruck des als N gasförmig vorhandenen Stickstoffs. Dieser Partialdruck ist nun aber keineswegs dem Totaldruck P proportional, denn das Gleichgewicht, welches im Gas zwischen den beiden Stickstoffformen nach dem Symbol

$$N_2 \rightleftarrows 2N,$$

herrscht, verlangt auf Grund der chemischen Gleichgewichtsgesetze eine Beziehung (siehe Heft 1, S. 102):

$$P_{N_2} = K P_N^2,$$

wo P_{N_2} und P_N den resp. Partialdrucken des als N_2 und N vorhandenen Stickstoffs entsprechen und also P_{N_2} nur um einen verschwindend kleinen Betrag vom Totaldruck P differiert. Also:

$$P = K P_N^2 \quad \text{und} \quad C = k_1 P_N = k\sqrt{P},$$

wo k eine Konstante, welche gleich $k_1/\sqrt{K}$ ist.

Jetzt würde also die Konzentration der Gaslösung nicht dem Drucke des Gases, sondern dessen Quadratwurzel proportional sein, was einer sehr weitgehenden Entfernung vom Henryschen Gesetze entspricht: ein vierfacher Druck würde jetzt nicht eine Vervierfachung, sondern eine Verdoppelung der Konzentration zur Folge haben.

Eine andere Molekularkonstitution, etwa N_3 oder N_4, würde entsprechende Abweichungen veranlassen und so bleibt nur noch der Fall zu berücksichtigen, dafs Hydratbildung, etwa von $N_2.H_2O$, vor sich geht. Dieselbe erledigt sich in obiger Weise, indem

Digitized by Google

angenommen wird, dafs auch im Gas eine, wenn auch verschwindend kleine, Menge dieses Hydrates vorhanden ist, oder in der Lösung neben dem Hydrat eine, sei es verschwindend kleine, Menge von nicht an Wasser gebundenem Stickstoff. Beide Annahmen führen zum selben Resultat; bei Annahme einer kleinen Hydratmenge im Gas spielt sich dort ein Gleichgewicht ab, entsprechend dem Symbol:

$$N_2 . H_2 O \rightleftarrows N_2 + H_2 O,$$

dasselbe führt zur Gleichgewichtsbedingung:

$$P_{N_2 . H_2 O} = K P_{N_2},$$

wo $P_{N_2 . H_2 O}$ und P_{N_2} den resp. Partialdruck von Hydrat und Stickstoff vorstellen. Da offenbar:

$$P_{N_2} = P - P_{N_2 . H_2 O},$$

läfst sich diese Gleichung durch eine andere:

$$P_{N_2 . H_2 O} = K_1 P$$

ersetzen, wo:

$$K_1 = \frac{K}{1 + K}.$$

Da nach früherem Partialdruck und Konzentration des Stickstoffhydrats, also des gelösten Stickstoffs einander proportional sind, stellt sich Proportionalität von Druck und Konzentration heraus:

$$C = kP,$$

ganz, wie wenn der Stickstoff als N_2 und nicht als $N_2(H_2O)$ gelöst wäre. Auf das Absorptionsgesetz übt also das Vorhandensein etwaiger Hydrate keinen Einfluſs aus und, ganz allgemein, entspricht der Fall, dafs irgend ein Hydrat $N_a(H_2O)_b$ vorhanden ist, dem mit einer Lösung wasserfreier Moleküle N_a.

Wir können also für die Gase, welche bei Übergang in Lösung dem Henryschen Gesetze Genüge leisten, schliefsen, dafs dieselben in Lösung ihre Gasmolekulargröfse beibehalten haben und nur dahingestellt lassen, ob etwa eine Hydratbildung, immerhin unter Beibehalten dieser Molekulargröfse, stattgefunden hat. Wie erwähnt, gehören in diese Kategorie fast sämtliche, in Bezug auf Absorption untersuchte Gase: N_2, H_2, O_2, CO_2, CO, N_2O, CH_4, C_2H_4, H_2S, NO, C_4H_{10}, C_2H_6 in Wasser und Alkohol;

Digitized by Google

CO_2 in Schwefelkohlenstoff und Chloroform; C_2H_2 in Aceton[1]). Bei NH_3 und SO_2 in Wasser treten Andeutungen von abweichendem Verhalten auf und bei HCl in Wasser liegt eine derartige Abweichung vom Henryschen Gesetze vor, dafs auf eine ganz veränderte Molekulargröfse bei Übergang in Lösung zu schliefsen ist.

2. Avogadros Satz für gelöste Körper.

Das Wesentliche der obigen Beweisführung für unseren Zweck ist nicht, dafs von den letzterwähnten zehn, zwölf Gasen die Molekulargröfse auch nach deren Übergang in Lösung bekannt ist, sondern das Prinzip, dafs, falls Henrys Absorptionsgesetz den Thatsachen entspricht, ein Gas bei Übergang in Lösung seine Molekulargröfse nicht ändert. Bei der beschränkten Prüfung des Absorptionsverhaltens und speciell auch, weil die meisten Körper, der geringen Flüchtigkeit wegen, sich nicht als Gas oder Dampf von experimentell zugänglicher Dichte untersuchen lassen, ist das erörterte Prinzip in seiner direkten Anwendung von untergeordneter Bedeutung. Es handelt sich daher jetzt um die Frage, auch ohne Prüfung des Absorptionsverhaltens vorauszusagen, von welcher Beschaffenheit irgend ein gelöster Körper als Gas oder Dampf sein mufs, damit er bei Absorption dem Henryschen Gesetze gehorcht, und die Antwort wird sein, dafs dies Gas oder dieser Dampf dann bei gleicher Temperatur und Konzentration einen Druck ausüben mufs, der dem osmotischen Drucke des betreffenden Körpers in gelöstem Zustande entspricht.

Der hierfür zu gebende Beweis sei in einer Form geführt, wie er zum Teil von mir[2]), zum Teil von Lord Rayleigh[3]), zum Teil in einer Privatkorrespondenz von Dr. Donnan gegeben wurde.

Bevor wir auf den hier beizubringenden Beweis, in dem es sich um osmotischen Druck und halbdurchlässige Wände, das ist

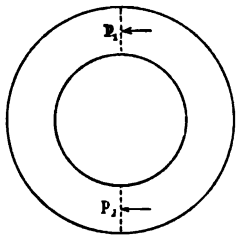
---

[1]) Compt. rend. 124, 988. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 488. — [3]) Nature 55, 253.

Digitized by Google

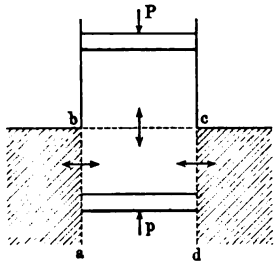
also Membrane, die nur das Lösungsmittel durchlassen, handelt, eingehen, sei betont, daſs jede Vorstellung, die man sich über den Mechanismus des Entstehens vom osmotischen Drucke oder der Wirkung der semipermeablen Membran macht, ohne Einfluſs auf die weitere Entwickelung ist. Die Frage also, ob der Druck vom Lösungsmittel oder vom gelösten Körper herrührt, kann ganz auſser Spiel bleiben; ebenso diejenige, ob derselbe auf Stoſs oder Anziehung begründet ist. Auch die Wirkung der Membran, sei es als Sieb, sei es durch vorübergehende Absorption, ist einerlei. Dies alles geht schon daraus hervor, daſs die zu gebende Beweisführung in der Thermodynamik begründet, demnach frei von Voraussetzungen über den Mechanismus ist. Auch leuchtet ein, wie bei Annahme der Möglichkeit, daſs zwei verschiedene halbdurchlässige Membranen einen verschiedenen osmotischen Druck veranlassen, sich die Notwendigkeit eines Perpetuum mobiles einstellt, indem z. B. in einem Ringe, Fig. 4, rechts die Lösung, links das Lösungsmittel gedacht wird, oben und unten getrennt durch Membranen, welche einen osmotischen Druck von resp. p_1 und p_2 veranlassen. Eine etwaige Druckdifferenz $p_1 - p_2$ würde dann eine Strömung herbeiführen, die, da sämtliche Verhältnisse ungeändert bleiben, nie zum Stillstand käme.

Fig. 4.



Schreiten wir, nach dieser Überlegung, zum eigentlichen Beweis. Durch einen umkehrbaren Kreisprozeſs, bei konstanter Temperatur T durchgeführt, wird einer z. B. wässerigen Lösung, etwa 1 kg, des gelösten Körpers X in Gas- oder Dampfform entzogen und wieder zurückgegeben.

Fig. 5.



Die Entnahme des gelösten Körpers X findet mittels halbdurchlässiger Wände statt: Die Lösung ist dabei vom ungelösten, dampfförmigen X durch eine Wand bc (Fig. 5) getrennt, welche nur das Gas durchläſst, während die Gelegenheit zum

Digitized by Google

Übertreten des Lösungsmittels gegeben ist durch die Wände ab und cd, jenseits derer sich das reine Lösungsmittel befindet. Gas- oder Dampfdruck und osmotischer Druck werden im Gleichgewicht gehalten durch zwei resp. oben und unten befindliche Kolben. Es nehme nun 1 kg vom gelösten Körper X als Dampf bei der Temperatur T und dem Druck P (in kg pro m²) ein Volum von V m³ ein. Die Absorptionsverhältnisse sind derart, daſs diesem Dampf eine Lösung Gleichgewicht hält, die 1 kg von X in v m³ enthält, welche Lösung einen osmotischen Druck von p (in kg pro m²) ausübt. Bewegen sich jetzt beide Kolben aufwärts, so läſst sich reversibel 1 kg von X aus der Lösung in Dampfform entfernen, wobei eine Arbeit gewonnen wird:

$$PV = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

indem eine osmotische Arbeit geleistet wird, die wir deshalb mit negativem Vorzeichen anführen wollen:

$$-pv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ein zweiter Vorgang bringt nunmehr den Dampf X in die Lösung zurück. Zunächst läſst man sich den Dampf bis zu einem sehr groſsen Volum V_∞ ausdehnen und gewinnt:

$$\int_v^{V_\infty} P\,dV = RT \int_v^{V_\infty} \frac{dV}{V} = RTl\,\frac{V_\infty}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

der so verdünnte Dampf wird mit einem Volum v Wasser zusammengebracht, welcher Vorgang für den Grenzfall eines unendlich groſsen Wertes von V_∞ reversibel wird, da unter diesen Umständen das Wasser vom unendlich verdünnten, dampfförmigen X nichts aufzunehmen vermag. Jetzt wird der Kolben niedergedrückt und so X in Lösung übergeführt unter Aufwand einer Arbeitsmenge:

$$-\int_0^{V_\infty} P_1\,dV_1.$$

Hierin entspricht jedoch P_1 nicht dem Wert:

$$P_1 V_1 = RT,$$

sondern ist kleiner, weil ein Teil des Dampfes sich gelöst hat. Dieser Teil ist beim Drucke P gerade 1 kg, also bei einem Drucke

Digitized by Google

P, falls Henrys Absorptionsgesetz zutrifft, P_1/P kg; ungelöst bleibt demnach $1 - P_1/P$ und P_1 ergiebt sich aus:

$$P_1 V_1 = \left(1 - \frac{P_1}{P}\right) RT = RT - P_1 V,$$

wonach:

$$P_1 = \frac{RT}{V_1 + V}.$$

Wir bekommen also für den Arbeitsaufwand:

$$-\int_0^{V_\infty} P_1 d V_1 = -RT \int_0^{V_\infty} \frac{d V_1}{V_1 + V} = -RTl \frac{V + V_\infty}{V},$$

was für den Grenzwert von unendlich grofsem V_∞ hinauskommt auf:

$$-RTl \frac{V_\infty}{V} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Da die Gesamtarbeit in bei konstanter Temperatur durchgeführtem, reversiblem Kreisprozefs gleich Null sein mufs, wird:

$$(1) + (2) + (3) + (4) = RT - pv + RTl\frac{V_\infty}{V} - RTl\frac{V_\infty}{V} = 0$$

oder

$$pv = RT.$$

Also beim Vergleich mit:

$$PV = RT$$

ist, falls T gleich ist, während V und v denselben Wert haben:

$$P = p.$$

Dies entspricht dem anfangs hervorgehobenen Resultate, dafs die Beschaffenheit des Dampfes irgend eines gelösten Körpers, soll er sich dem Henryschen Absorptionsgesetze entsprechend lösen, derart sein mufs, dafs bei gleicher Konzentration und Temperatur der Gasdruck dem osmotischen Drucke gleich sein mufs.

Wir wissen nun aber nach früherem, dafs ein derartiger sich nach Henrys Gesetz lösender Dampf in Lösung und Dampf gleiche Molekularbeschaffenheit zeigt und können also aus dem osmotischen Drucke für gelöste Körper sämtliche Schlüsse ziehen, die aus dem Gas- oder Dampfdruck für Gase oder Dämpfe zu

Digitized by Google

ziehen sind, d. h. Avogadros Satz auf Lösungen anwenden unter Ersatz des Gasdruckes durch den osmotischen Druck.

Aus dieser notwendigen Gleichheit von Gas- und osmotischem Druck bei gleicher Molekularbeschaffenheit in Lösung folgt nun aber auch, daſs der osmotische Druck den Gasgesetzen, also von Boyle und Gay-Lussac, gehorcht. Eine Bemerkung über die Natur des osmotischen Druckes knüpft sich hierbei an; gehorcht derselbe dem Gay-Lussacschen Gesetz und ist er also der absoluten Temperatur proportional, so wird er beim absoluten Nullpunkte, wie der Gasdruck, gleich Null und hört also auf dort, wo die Molekularbewegung zum Stillstand kommt. Es liegt also nahe, die Ursache des osmotischen Druckes in kinetischen Gründen und nicht in Anziehungen zu suchen.

Eine zweite allgemeine Bemerkung schlieſst an die oben erwähnten Gasgesetze an. Wie dort, handelt es sich auch hier um Grenzgesetze, die erst bei unendlicher Verdünnung vollkommene Gültigkeit beanspruchen. So bezieht sich auch wohl das eben in Bezug auf die kinetische Natur des osmotischen Druckes betonte auf denjenigen Teil desselben, welcher bei zunehmender Verdünnung vorherrschend wird, während bei gröſseren Konzentrationen offenbar die Anziehung des Lösungsmittels eine Rolle mitspielen muſs, ja schlieſslich ganz vorherrschend wird, da dieselbe mit dem Quadrat der Concentration ansteigt, während die Zahl der Molekularstöſse jener nur einfach proportional ist.

B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern[1]).

Wie bei Gasen Molekulargewichtsbestimmung bei Kenntnis in Gas- oder Dampfform, von Gewicht, Volum, Temperatur und Druck möglich ist, so genügen nunmehr bei Lösungen zu demselben Zweck die betreffenden vier Daten, falls der osmotische Druck die Rolle des gewöhnlichen Druckes übernimmt.

[1]) Verschaffelt. Le poids moléculaire de l'eau et de l'iode. Acad. des Sciences de Belgique, Bruxelles 1896; Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1898.

Digitized by Google

Vom theoretischen Standpunkte wendet man sich dann zunächst zum osmotischen Druck selber; jedoch hat die Praxis das Heranziehen von indirekt mit diesem Druck zusammenhängenden Gröfsen geboten, und so wollen wir nacheinander die direkten und indirekten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern vorführen.

1. Direkte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern.

a. Vergleich des osmotischen Druckes verschiedener Lösungen (Isotonie). Während bei Gasen die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des Avogadroschen Satzes eine leicht durchführbare Operation ist, stöfst bis dahin bei Lösungen die direkte Anwendung des dafür entsprechend geltenden Gesetzes auf die Schwierigkeit der osmotischen Druckmessung, welche Schwierigkeit durch die notwendige Darstellung einer halbdurchlässigen Wand bedingt wird, einer Wand also, welche nur das Lösungsmittel, nicht die gelöste Substanz durchläfst. Handelt es sich um Messung des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach, so hat diese Membran überdies einem unter Umständen starken Druck zu widerstehen, was die Aufgabe wiederum erschwert, und so wollen wir zunächst die Methoden zusammenstellen, bei denen die durch den Druck veranlafste Schwierigkeit gehoben wird, indem nicht direkt Druckmessung an einer Lösung, sondern Vergleich zweier Lösungen von gleichem osmotischen Druck vorgenommen wird; in zweiter Linie werden dann die wenigen Messungen des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach anzuführen sein.

Zunächst etwas über die halbdurchlässige Wand. Die eigentümliche Fähigkeit, das eine durchzulassen, das andere nicht, scheint nicht so sehr auf Siebwirkung zurückzuführen, als vielmehr auf die Fähigkeit, nur das eine zu lösen, resp. zu absorbieren oder lose zu binden. Für Gase besteht eine derartige selektive Fähigkeit, z. B. beim Palladium[1]) für Wasserstoff, das

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 518; Hoitsema, ibid. 17, 1.

Digitized by Google

bekanntlich auch vom Palladium absorbiert wird. Für Flüssigkeiten hat Nernst[1]), von dem obigen Grundgedanken ausgehend, eine halbdurchlässige Wand dargestellt, indem er eine mit Wasser angefeuchtete Tierblase benutzte und einerseits (feuchten) Äther allein, andererseits (feuchten) Äther, in dem Benzol gelöst war, nahm. Der in Wasser etwas lösliche Äther geht durch die Membran zur benzolhaltenden Abteilung, während das Benzol, als unlöslich in Wasser, nicht durchzugehen vermag. Ganz neulich wurde dann die schon von Graham entdeckte selektive Fähigkeit des Kautschuks, um z. B. schweflige Säure und Kohlensäure durchzulassen, mit Rücksicht auf Flüssigkeiten untersucht[2]): während Methyl- und Äthylalkohol z. B. nicht hindurchgehen, ist dies im Gegenteil mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin u. s. w. wohl der Fall und, falls letztere Flüssigkeiten einerseits vor der Membran angebracht sind, während andererseits z. B. Methylalkohol befindlich ist, gehen Äther u. s. w. hindurch. Überdies zeigte sich, dafs die Geschwindigkeit dieses Hindurchgehens mit der Geschwindigkeit, mit der die betreffende Flüssigkeit vom Kautschuk aufgenommen wird, gleichen Schritt hält. Erwähnt sei schliefslich, dafs Tamman in den Zeolithen ein ebenfalls nur für Wasser, nicht für darin gelöste Substanzen durchlässiges Material gefunden hat; diese Zeolithen sind bekanntlich hydratische Silikate, die nach Mallard die eigentümliche Fähigkeit besitzen, Wasser abzugeben und aufzunehmen ohne Zerfall des krystallinischen Zusammenhanges.

Während die obigen Membranen für die Erklärung der Halbdurchlässigkeit von Wichtigkeit waren, ist für die eigentlichen Messungen bis dahin meist ganz anderes Material benutzt und zwar Membrane, wie sie der Tier- oder Pflanzenorganismus enthält und schliefslich die sogenannte Niederschlagsmembran von Traube.

Die wenig resistenten Membranen des Pflanzen- oder Tierorganismus haben sich als halbdurchlässige Wände vorzüglich

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 38. — [2]) Raoult, Compt. rend. 121, 187; Fusin, ibid. 121, 794.

Digitized by Google

bewährt und von jeder der beiden Gruppen sei hier ein Beispiel angeführt.' In erster Linie kommt dann der Protoplasmaschlauch der Pflanzenzelle[1]), eine elastische Membran, welche frei in der Zellhaut befindlich, durch den osmotischen Druck des Inhaltes gegen diese Zellhaut angedrückt wird. Wird demnach die betreffende Zelle oder eine für mikroskopische Beobachtungen geeignete Zellenschicht in eine Salzlösung von hohem osmotischen Druck eingetaucht, so zieht sich der betreffende Schlauch von der Zellwand zurück: es findet sogenannte Plasmolyse statt, was bei gefärbtem Protoplasmainhalt (*Tradescentia discolor*) sich sehr deutlich zeigt. Verschiedene Substanzlösungen, die einen so hohen osmotischen Druck ausüben, dafs sie diese Plasmolyse eben bewirken, sind unter sich in Bezug auf osmotische Wirkung gleich, sind sogenannt isotonisch, besitzen also, nach dem auf Lösungen ausgedehnten Avogadroschen Satze, in demselben Volum gleich viel gelöste Moleküle. So zeigte sich z. B. eine 5,96prozentige Lösung von Raffinose (mit damals unbekanntem Molekulargewicht) isotonisch mit einer Lösung von Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342), die 0,1 g-Mol. im Liter enthielt (also 3,42prozentig war); das Molekulargewicht x der Raffinose ist demnach nicht weit entfernt von 596:

$$3{,}42 : 5{,}96 = 342 : x \qquad x = 596,$$

was, da für Raffinose nur die Wahl zwischen $C_{12}H_{22}O_{11}.3H_2O = 396$ (Berthelot und Ritthausen), $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O = 594$ (Loiseau und Scheibler) und $C_{36}H_{64}O_{32}.10H_2O = 1188$ (Tollens und Rischbiet) vorlag, für die zweite Formel entscheidend war, die sich seitdem auch auf chemischem Wege bestätigt hat, indem Raffinose sich unter Aufnahme von Wasser in drei Moleküle von je sechs Kohlenstoffatomen enthaltenden Zuckern (Glucose, Lävulose und Galactose) spaltet:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6.$$

Eine entsprechende Bestimmung der Isotonie mit physiologischen Hülfsmitteln, jetzt aber dem Tierorganismus entlehnt,

[1]) de Vries, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 440.

Digitized by Google

läfst sich nach Hamburger[1]) mit roten Blutkörperchen durchführen, wobei die zu untersuchende Lösung etwa im Probierrohr mit ein paar Tropfen defibriniertem Blut geschüttelt wird. Zwei Erscheinungen treten dann ein, je nachdem die Lösung einen grofsen oder kleinen osmotischen Druck ausübt; im ersten Falle geben die roten Körperchen ihren Farbstoff an die Flüssigkeit ab, im zweiten sinken sie in der farblosen Flüssigkeit zu Boden. Flüssigkeiten, die in dieser Hinsicht auf der Grenze liegen, sind wiederum isotonisch und so liegt hier ein leicht zugängliches Hülfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung vor.

Eine derartige Isotonie wurde schliefslich auch ohne physiologische Hülfsmittel von Tamman[2]) festgestellt unter Benutzung einer sogenannten Niederschlagsmembran, das ist eine durch gegenseitige Berührung zweier Lösungen erhaltene kolloidale Haut. Das bis dahin in dieser Richtung bewährteste Ferrocyankupfer, erhalten durch schichtenweises Zusammentreffen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat, wurde als Membran benutzt und das Übertreten des Wassers in der einen oder anderen Richtung wurde vermittelst Töplers Schlierenapparat beobachtet; es zeigt sich dort, wo Wasser eintritt, ein in der specifisch schwereren Salzlösung aufsteigender Strom und wo umgekehrtes stattfindet, ein durch lokale Dichtezunahme veranlafster, abwärts gehender Strom.

b. Bestimmung des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach. Wie schon erwähnt, ist die absolute Druckmessung bei osmotischen Vorgängen dadurch erschwert, dafs nicht nur die Anforderung der halbdurchlässigen Membran gestellt wird, sondern auch diejenige einer genügenden Resistenz mit Rücksicht auf die häufig bedeutende Druckgröfse. Die sich so vorzüglich bewährenden Membranen des Organismus, welche bei Beurteilung von Isotonie in erster Reihe stehen, sind aus diesem Grunde für die jetzige Aufgabe wertlos geworden und so liegen nur ganz vereinzelte, mit Erfolg durchgeführte Ver-

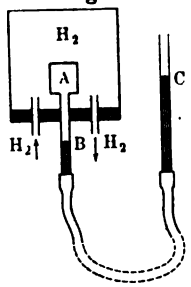
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 319. — [2]) Wied. Ann. 34, 299.

Digitized by Google

suche vor, die jedoch mit Rücksicht auf die Prüfung der osmotischen Gesetze von überwiegender Bedeutung sind.

Es sei zunächst eine Messung von Ramsay an Gasen[1]) erwähnt, die auch für Kenntnis des Mechanismus, durch den osmotischer Druck zu stande kommt, sehr lehrreich ist. Ein Palladiumgefäfs A (Fig. 6) bildete die Membran und enthielt Stickstoff, dessen Druck in aus der Figur ersichtlicher Weise zu messen war. Dann wird A von einem Wasserstoffstrome ebenfalls bekannten Druckes umspült und das durch die Palladiumwand eintretende Gas erhöht den Druck in A um einen Betrag, der dem äufseren Wasserstoffdruck annähernd gleich kommt (würde mit ihm vielleicht, falls die äufsere Atmosphäre nicht von vornherein mehr Wasserstoff enthielt, ganz zusammenfallen). Der (osmotische) Überdruck des im Wasserstoff vorhandenen (gelösten) Stickstoffs entspricht also dem Drucke des Stickstoffs allein (wie es Avogadros Satz für Lösungen verlangt).

Fig. 6.



In zweiter Linie seien dann die Messungen Pfeffers[2]) an Lösungen erwähnt. Derselbe benutzte als halbdurchlässige Wand die Membran von Ferrocyankupferniederschlag und erteilte dieser Wand eine genügende Resistenz, indem er dieselbe innerhalb einer kleinen Batteriezelle anbrachte, und zwar durch gleichzeitiges Eintauchen der angefeuchteten Zelle in Kupfersulfat und Anfüllen mit Ferrocyankalium. Beiderseitige Diffusion führte dann die gewünschte Membranbildung herbei. Mit dem so erhaltenen Apparate wurde die Messung des osmotischen Druckes an einer einprozentigen Zuckerlösung (1 g in 100,6 cm³) mit folgendem Resultat ausgeführt:

Temp. (t)	Osm. Druck (P)	$M = 0{,}813 \frac{273 + t}{P}$
7°	0,664 Atm.	343
14°	0,681 „	343
22°	0,721 „	333
32°	0,716 „	346
36°	0,746 „	337

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 518. — [2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Digitized by Google

Man berechnet aus diesen Daten das Molekulargewicht M nach der auf Grund von Avogadros Satz erhaltenen Beziehung (S. 11):

$$G : 24{,}45 \frac{PV}{T} = M : 2,$$

wo G das Gewicht in Grammen ($= 1$), V das Volum in Litern (0,1006), also:

$$M = 0{,}813 \frac{273 + t}{P}.$$

Die so berechneten Werte sind in der letzten Kolumne angeführt und in gutem Einklang mit der von der Formel des Zuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, verlangten Zahl 342. Dennoch hat sich, ungeachtet mehrerer Versuche[1]), die absolute Messung des osmotischen Druckes bis dahin nicht zu einer geeigneten Methode der Molekulargewichtsbestimmung ausgebildet.

2. Indirekte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung.

Während die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes wegen Nichtvorhandenseins einer geeignet resistenten, semipermeabelen Membran bisher auf Schwierigkeiten stöfst, die das Verfahren umständlich, mitunter unausführbar machen, hat man sich behufs der Molekulargewichtsbestimmung anderen Eigenschaften der Lösung zugewandt, welche in berechenbarem Zusammenhange mit dem osmotischen Drucke stehen.

Ganz allgemein läfst sich in Bezug auf diese Methoden mit Nernst aussagen, dafs jede Trennungsweise von Lösungsmittel und gelöstem Körper eine Molekulargewichtsbestimmung in sich schliefst. Dies rührt daher, dafs eine derartige Trennung einen Kreisprozefs ermöglicht, bei welchem das Lösungsmittel, nachdem es in der betreffenden Weise getrennt ist, wieder osmotisch, also vermittelst einer halbdurchlässigen Wand, mit der

[1]) Ladenburg, Berl. Ber. 22, 1225. Adie, Chem. Soc. Journ. 1891, p. 344. Ponsot, Compt. rend. 125, 867. Naccari, Rend. Acc. Lincei 1897, 1, 32.

Digitized by Google

getrennten oder gelösten Substanz zusammengebracht werden kann. Wird dieser Kreisprozefs reversibel ausgeführt, indem z. B. der osmotische Vorgang in einem Cylinder mit Kolben vorgenommen gedacht wird, derart, dafs die Wand des die Lösung enthaltenden Cylinders halbdurchlässig und vom Lösungsmittel umgeben ist, während auf den Kolben ein gerade dem osmotischen Druck gleicher Gegendruck ausgeübt wird, so entsteht unter Anwendung der Thermodynamik eine Beziehung, welche die Möglichkeit einer Molekulargewichtsbestimmung in sich schliefst.

Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich die zur Molekulargewichtsbestimmung geeigneten indirekten Methoden in zwei Gruppen einteilen, je nachdem der grundlegende Kreisprozefs bei konstanter Temperatur durchgeführt werden kann oder nicht; im ersten Falle gestaltet sich die theoretische Begründung am einfachsten und kann sogar öfters durch eine einfache Beweisführung ohne Thermodynamik ersetzt werden.

a) Der Kreisprozefs läfst sich bei konstanter Temperatur durchführen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Tensionsmessung. Die Trennungsweisen von gelöstem Körper und Lösungsmittel, welche einen bei konstanter Temperatur durchführbaren Kreisprozefs ermöglichen, haben als gemeinsames Merkmal, dafs sie bei jeder Temperatur durchführbar sind, sei es durch Trennung als Dampf, sei es durch Ausschütteln mittels eines dritten Körpers. Je nachdem hierbei die gelöste Substanz oder das Lösungsmittel abgeschieden wird, handelt es sich um eine verschiedene Methode und so erhält man folgenden Überblick:

1. Trennung als Dampf.
   - α) Der gelöste Körper scheidet sich ab. Absorptionsverhalten.
   - β) Das Lösungsmittel scheidet sich ab. Tensionsabnahme.
2. Trennung durch ein Lösungsmittel.
   - α) Der gelöste Körper scheidet sich ab. Theilungsverhältnis.
   - β) Das Lösungsmittel scheidet sich ab. Löslichkeitsabnahme.

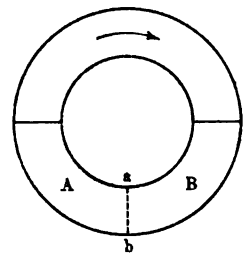
Digitized by Google

In Bezug auf die Methode zur Molekulargewichtsbestimmung, welche zuerst erwähnt wurde und sich auf das Absorptionsverhalten gründet, sei auf S. 20 verwiesen und hier nur hervorgehoben, dafs bei Gültigkeit von Henrys Absorptionsgesetz (Proportionalität von Druck des Gases und dessen Konzentration in Lösung) das betreffende absorbierte Gas in Lösung mit ungeänderter Molekulargröfse übergegangen ist.

Die zweite Methode, welche sich auf die durch gelöste Körper veranlafste Tensionsabnahme gründet, kommt jetzt in Betracht.

Die Tension einer Lösung steht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem osmotischen Druck. Offenbar müssen z. B. zwei Lösungen in einem gleichen Lösungsmittel, falls dieselben gleichen osmotischen Druck aufweisen, also isotonisch sind, auch gleiche Maximaltension zeigen. Im anderen Falle wäre ja ein Perpetuum mobile notwendig im Sinne der Fig. 7. Die beiden isotonischen Lösungen *A* und *B* sind durch eine halbdurchlässige Wand getrennt gedacht; sie sollen eine verschiedene Maximaltension aufweisen, die also im oberhalb der Lösungen befindlichen Dampfraume eine Dampfströmung etwa von links nach rechts veranlafst. Die Verdünnung und die Konzentrationszunahme, welche dadurch resp. in *B* und *A* veranlafst werden, macht dann eine Bewegung des Lösungsmittels durch *ab* von rechts nach links notwendig und damit sind die Bedingungen für das Perpetuum mobile gegeben, welches nur unter der Annahme hinfällig wird, dafs die Isotonie auch mit Gleichheit in den Maximaltensionen zusammengeht.

Fig. 7.



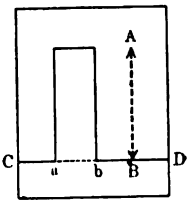
Aber auch die Gröfse der Tensionsänderung, welche ein Lösungsmittel durch Aufnahme gelöster Körper erleidet, läfst sich berechnen, wie aus nachfolgendem erhellt.

Ableitung vom Gesetz der Tensionsabnahme ohne Thermodynamik. Es sei diesbezüglich zunächst der einfache, von

Digitized by Google

Arrhenius[1]) herrührende Beweis ohne Thermodynamik gegeben. Man denke sich ein osmotisches Gleichgewicht durch die halbdurchlässige Wand ab ermöglicht, oberhalb deren irgend eine Lösung bis zur Höhe AB (Fig. 8) aufgestiegen ist. Das vorausgesetzte Gleichgewicht verlangt, dafs nun auch nicht durch Destillation das Lösungsmittel sich aus der Lösung zum Lösungsmittel oder umgekehrt bewegt. Die Tension, welche in B der Maximaltension p vom Lösungsmittel entspricht, ist aber in A geringer und zwar um das Gewicht der Dampfsäule AB, die auf B lastet; also mufs auch die Maximaltension der Lösung, welche sich in A geltend macht, entsprechend, etwa um Δp, geringer sein als die des Lösungsmittels. Wie aber die Tensionsabnahme dem Druck der Dampfsäule auf CD entspricht, so entspricht das Gewicht der auf ab ruhenden Flüssigkeitssäule dem osmotischen Druck P und, falls man beide auf gleiche Oberflächengröfse bezieht, verhält sich die Tensionsabnahme zum osmotischen Druck wie das Gewicht irgend eines Dampfvolums zum Gewicht des gleichen Volums vom Lösungsmittel. Nehmen wir einfachshalber ein Kilogrammmolekül M Dampf, ist dessen Volum im Dampf v Liter, so besteht unter Anwendung von Avogadros Satz auf Dampf und Lösung die Beziehung:

Fig. 8.



$$pv = PV, \qquad \text{also } v = \frac{P}{p} V,$$

wo p und P resp. Tension oder Dampfdruck und osmotischen Druck darstellen und V das Volum, in Litern, eines Kilogrammmoleküls der gelösten Substanz. Ist die Zusammensetzung der Lösung gegeben als Mischung von n Molekülen gelöster Substanz auf N Moleküle Lösungsmittel, dabei für letzteres das Molekulargewicht M gewählt, wie es sich aus der Dampfdichte ergiebt, jedoch ohne jede Annahme über die Gröfse dieses Molekulargewichtes in der Flüssigkeit, so kommt ein gelöstes Molekül m in $m + \frac{N}{n} M$ Kilogramm Lösungsmittel vor, was, falls N grofs

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 115.

Digitized by Google

ist, für verdünnte Lösungen also, sich zu $\frac{NM}{n}$ vereinfacht; dies ist demnach das Gewicht vom Volum V der Lösung und das von v entspricht somit $\frac{P}{p} \cdot \frac{NM}{n}$.

Dadurch entsteht die Beziehung:

$$P : \Delta p = \frac{PNM}{pn} : M$$

oder:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Dies entspricht in etwas abgeänderter Form dem Satze von Raoult. Derselbe bezieht sich auf die sogenannte relative molekulare Tensionsabnahme, d. h. den für einprozentige Lösung erhaltenen Wert $\Delta p/p$, multipliziert mit dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, also:

$$\frac{\Delta p}{p} m = \frac{n}{N} m,$$

wo, da 1 Thl. gelöste Substanz in 100 Thln. Lösungsmittel enthalten ist:

$$nm : NM = 1 : 100 \text{ oder } \frac{nm}{N} = 0{,}01\, M,$$

somit:

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0{,}01\, M,$$

mit anderen Worten, die relative Tensionsabnahme ist gleich einem Hundertstel des Molekulargewichtes vom Lösungsmittel, wobei immer zu beachten, daſs letzteres sich auf das aus der Dampfdichte hervorgegangene Molekulargewicht bezieht.

Folgende Tabelle enthält die für ziemlich verdünnte Lösungen erhaltenen Resultate[1]):

Lösungsmittel	M	$\frac{\Delta p}{p} m$
Wasser	18	0,185
Chlorphosphor	137,5	1,49
Schwefelkohlenstoff . .	76	0,8
Chlorkohlenstoff. . . .	154	1,62
Chloroform	119,5	1,3

[1]) Raoult, Compt. rend. 87, 167.

Digitized by Google

Lösungsmittel	M	$\frac{\Delta p}{p}_m$
Amylen	70	0,74
Benzol	78	0,83
Jodmethyl	142	1,49
Brommethyl	109	1,18
Äther	74	0,71
Aceton	58	0,59
Methylalkohol	32	0,33
Quecksilber[1])	200	2

Bemerkt sei noch, dafs, wie bei sämtlichen aus der Lösungstheorie hervorgehenden Gesetzmäfsigkeiten, auch hier nur bei unendlicher Verdünnung von strenger Gültigkeit die Rede sein kann. Es sei deshalb für diese Umstände der Beweis wiederholt, nunmehr unter Zuhülfenahme der Thermodynamik und unter nochmaliger Betonung, dafs der auf Tensionserniedrigung sich beziehende Satz nichts über das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels aussagt.

Thermodynamische Ableitung vom Gesetze der Tensionsabnahme. Die Lösung enthalte nunmehr auf 1 kg Lösungsmittel da kg gelöste Substanz, welche im Lösungsmittel das Molekulargewicht m hat. Wir entziehen derselben osmotisch und reversibel, also vermittelst Kolben und Cylinder, diejenige Menge des Lösungsmittels, in der gerade ein Kilogrammmolekül gelöster Substanz vorhanden ist, unter Aufwand einer Arbeitsmenge (S. 10):

$$A V dP = 2T,$$

wo dP der osmotische Druck in Kilogramm pro Mr², welcher durch die Aufnahme in Lösung von da auf 1 kg sich entwickelt hat, V das Volum in Mr³, in dem ein Kilogrammmolekül gelöst ist.

Die eben entzogene Menge des Lösungsmittels wird durch Verdampfung und Kondensation reversibel zurückgegeben. Wir gewinnen zunächst Arbeit durch reversible Verdampfung bei p und T (1); danach eine zweite Menge, welche bei Ausdehnung des Dampfes erhalten wird, bis der Druck demjenigen der Lösung

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 359.

Digitized by Google

$p - dp$ gleich gekommen ist. Diese Arbeit ist für das dampfförmige Kilogrammmolekül M:

$$A v dp = 2 T \frac{dp}{p},$$

also für die Menge $\frac{m}{da}$, um die es sich handelt:

$$\frac{2 T dp}{p} \cdot \frac{m}{M da}$$

Schliefslich wird der Dampf in Berührung mit dem Lösungsmittel kondensiert, bei $p - dp$ und T, wobei gerade die in (1) gewonnene Arbeitsmenge in Anspruch genommen wird. Der so bei konstanter Temperatur ausgeführte Kreisprozefs, in dem also der Temperaturfall gleich Null ist, kann eben deshalb nicht von Arbeitsverwandlung in Wärme oder umgekehrt begleitet sein und es mufs demnach die angewandte osmotische Arbeit der erhaltenen Ausdehnungsarbeit gleich sein, somit:

$$2 T = \frac{2 T dp}{p} \cdot \frac{m}{M da}$$

oder

$$\frac{dp}{p} m = M da,$$

was wiederum auf Raoults Satz hinauskommt unter Berücksichtigung, dafs die Lösung da auf 1, also 100 da Proz. enthält. Für einprozentige Lösung wäre demnach, unter Annahme von Proportionalität zwischen Tensionsabnahme und Konzentration, was als Grenzgesetz für unendlich verdünnte Lösungen zutrifft:

$$\frac{\Delta p}{p} m = \frac{dp}{p} \cdot \frac{m}{100 da} = 0{,}01 M.$$

In gleicher Weise entsteht dann auch der frühere Ausdruck:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Der Inhalt dieser Gleichung sei zunächst an einem bestimmten Beispiel erläutert, unter Beantwortung der Frage nach der Tensionsabnahme, welche 1 Proz. Zucker bei 100° im Wasser veranlafst. Es ist dann $p = 760$ mm und:

Digitized by Google

$$n : N = \frac{1}{342} : \frac{100}{18} = \frac{1}{1900},$$

somit:

$$\Delta p = \frac{760}{1900} = 0{,}4 \text{ mm}.$$

Abnorme Werte bei abnormer Dampfdichte. Noch ein wesentlicher Punkt ist hier zu berücksichtigen und zwar, dafs N, die sogenannte Zahl der Moleküle des Lösungsmittels, der Ableitung nach nicht immer dieser Zahl entspricht; N ist vielmehr die fiktive Zahl dieser Moleküle, erhalten, indem man das Molekulargewicht des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur als Einheit nimmt. Hat also dieser Dampf eine abnormale Dichte, so ist auch das daraus sich ergebende abnormale Molekulargewicht für N einzusetzen, wie es z. B. Raoult und Recoura[1]) für die Essigsäure fanden. Dieselben beziehen sich, wie erwähnt, auf die sogenannte relative molekulare Dampfdruckerniedrigung, das ist die für einprozentige Lösung berechnete, multipliziert mit dem Molekulargewicht in der gelösten Substanz, also in der von Raoult gewählten Ausdrucksweise:

$$\frac{(f - f')}{f' P} m,$$

wo P der Prozentgehalt der Lösung, $f - f'$ die Tensionsabnahme. Diese molekulare Dampfdruckerniedrigung, multipliziert mit 100 und dividiert durch das Molekulargewicht M des Lösungsmittels, giebt durchschnittlich einen Wert, der unweit eins liegt, also:

$$100 \frac{(f - f')}{f' P} \cdot \frac{m}{M} = 1.$$

Dies verlangt offenbar auch die früher abgeleitete Formel:

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0{,}01 M,$$

welche auf die obige hinauskommt, falls nur p, die Tension des Lösungsmittels, gleich f', derjenigen der Lösung, gesetzt wird, was bei äufserster Verdünnung zutrifft.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 423. Berl. Ber. 29, Ref. 941.

Digitized by Google

Bei Essigsäure als Lösungsmittel wurde jedoch statt eins der Wert 1,61 gefunden, falls für das Molekulargewicht M, der aus $C_2H_4O_2$ hervorgehende Wert 60 gewählt wird. Dann ist aber auch eine Molekulargröfse gewählt, die bedeutend zu gering ist, da aus der Dampfdichte 97 statt 60 hervorgeht. Bei Wahl des richtigen M-Wertes stellt sich dann auch wieder ungefähr die Zahl eins heraus, wie früher, da:

$$1{,}61\,\frac{60}{97} = 1.$$

Die Bestimmung der Tensionsabnahme schliefst also, bei Kenntnis des Molekulargewichtes des gelösten Körpers, eine weitere Molekulargewichtsbestimmung (S. 12) des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels in sich.

Erreichbare Genauigkeit bei der Tensionsbestimmung. Es sei schliefslich in Bezug auf die Ausführung der Tensionsbestimmung und die dabei erreichbare Genauigkeit etwas mitgeteilt. Im Vergleich mit der Methode, welche sich direkt der osmotischen Messung zuwendet, steht die Bestimmung der Tensionserniedrigung weit nach. Die einprozentige Zuckerlösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur $^2/_3$ Atmosphären osmotischen Druck veranlafst, weist bei 100° nur eine Tensionserniedrigung auf von 0,4 mm. Dagegen steht aber bis jetzt der osmotischen Druckmessung die praktische Ausführung im Wege und so ist die Messung der Tensionsabnahme in letzter Zeit von mehreren Seiten Gegenstand einer genaueren Bestimmung geworden[1]). Eine sehr wesentliche Verbesserung ist wohl die Vergröfserung der Niveaudifferenz, welche der Tensionsdifferenz entspricht. Der Ersatz von Quecksilber durch Öl (Frowein-Bremers Tensimeter) bedeutet eine grofse Verbesserung[2]). Dann ist aber neuerdings von Smits ein Vorschlag von Kretz (Jamin, Cours de physique III, T. 4, p. 218) angewandt, wonach zwei Flüssigkeiten von wenig verschiedener Dichte benutzt werden. Die eine, schwerere, war Anilin, das feucht bei 20° die Dichte hat:

$$s_a = 1{,}022,$$

[1]) Dieterici, Wied. Ann. 62, 617. Smits, Arch. Néerl. 1897. Boldingh, Maandbl. voor Natuurw. 21, 181. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 424.

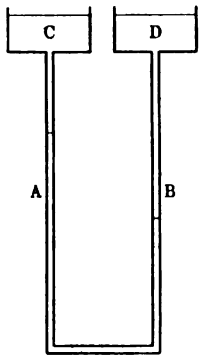
Digitized by Google

die andere war Wasser, mit der Dichte bei 20°:

$$s_n = 0{,}998.$$

Die schwere Flüssigkeit ist in der engeren Röhre AB (Fig. 9) unten befindlich, das Wasser gröfstenteils in den Reservoirs C und D (dasselbe ist dann noch von einer, in der Zeichnung weggelassenen, Ölschicht bedeckt, um eigener Verdunstung vorzubeugen). Eine Druckvermehrung von p mm Quecksilber rechts z. B. entspricht so einer Niveaudifferenz h beim Anilin und $\frac{h}{a}$ in den Reservoirs, falls a das Verhältnis zwischen deren Querschnitt und demjenigen der Röhre AB darstellt; wir haben dann

Fig. 9.



$$13{,}56\,p = h\,(1{,}022 - 0{,}998) + \frac{h}{a}\,1{,}022,$$

wo, falls a sehr grofs:

$$13{,}56\,p = 0{,}024\,h,$$

also

$$h = 565\,p;$$

also würde 1 mm Quecksilber im günstigsten Falle 565 mm Niveaudifferenz entsprechen.

Ein mit diesem Apparate erhaltenes Resultat für Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) sei angeführt:

7,31198 g in 1000 g Wasser gaben bei 0°, wo $p = 4{,}62$ mm ist, einen Δp-Wert von 0,00178 mm.

Wird hieraus das Molekulargewicht x des Zuckers bestimmt, so ist:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N} \quad \text{und} \quad \frac{x\,n}{18\,N} = \frac{7{,}31198}{1000},$$

also

$$\frac{0{,}00178}{4{,}62} = \frac{7{,}31198}{1000} \cdot \frac{18}{x} \qquad x = \frac{7{,}31198 \cdot 18 \cdot 4{,}62}{1{,}78} = 342,$$

was mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ vollkommen übereinstimmt.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsabnahme. Wie früher bemerkt, schliefst jede Möglichkeit der Trennung von Lösungsmittel und

Digitized by Google

Gelöstem eine Molekulargewichtsbestimmung in sich. Trennt man durch Verdampfung, so hat man, falls nur das Lösungsmittel verdampft, den oben entwickelten Satz; ist dagegen nur die gelöste Substanz flüchtig, also ein Gas, so erlaubt die Prüfung von Henrys Satz ein Urteil über die Molekulargröfse. Die Trennung läfst sich dann aber auch durch Beifügung einer Flüssigkeit bewirken, die sich mit der betreffenden Lösung nicht mischt. Zwei Methoden ergeben sich dann wieder, je nachdem man sich dem in diese Flüssigkeit übergehenden Lösungsmittel oder gelösten Körper zuwendet. Im ersten Falle hat man das Analogon des Gesetzes von der Tensionserniedrigung, im zweiten das des Henryschen Gesetzes zu erwarten.

Wenden wir uns zunächst der Löslichkeitsabnahme zu, welche zuerst von Nernst[1]) zur Molekulargewichtsbestimmung angewendet, dann durch Tolloczko[2]) in sehr einfacher Weise durchgeführt wurde. Die ganze Molekulargewichtsbestimmung läfst sich dann vermittelst eines Kölbchens ausführen (Fig. 10), dessen Inhalt etwa 180 cm^3 betrug, während dessen ziemlich enger, langer Hals (1 cm = 0,4385 cm^3; Inhalt 13 cm^3) eine Teilung in $^1/_2$ mm hatte. Als Flüssigkeitspaar wurde z. B. Äther und Wasser genommen und die Abnahme der Löslichkeit von Äther in Wasser bestimmt, welche durch Hineinbringen irgend einer in ersterem löslichen Substanz veranlafst wird.

Fig. 10.

Verfolgen wir eine Beobachtung in den Einzelheiten, so kam bei 18,3° eine bekannte Menge mit Äther gesättigten Wassers in Anwendung, die nach vorangehenden Löslichkeitsbestimmungen 10,762 g Äther enthält. Diese Menge Äther entspricht, mit Wasser gesättigt, 34,967 Skalenteilen im Halse. Die Ätherschicht nahm 4,86 Skalenteile ein, entsprechend 1,4958 g, nach Zusatz von 0,0952 g Benzol 6,11, entsprechend also nahezu 1,88 g.

In derselben Weise wie früher für die Tension die Formel erhalten wurde:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 1. — [2]) Ibid. 20, 389.

Digitized by Google

wo p und Δp resp. Tension und Tensionsabnahme, n und N resp. gelöste und lösende Moleküle (deren letztere Zahl berechnet nach dem im gesättigten Dampf obwaltenden Molekulargewicht), läfst sich jetzt die Beziehung erhalten:

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{n}{N},$$

wo s und Δs resp. Löslichkeit und Löslichkeitsabnahme, n und N resp. gelöste und lösende Moleküle (deren letztere Zahl berechnet nach dem in gesättigter Lösung obwaltenden Molekulargewicht, also hier das Molekulargewicht 74, das Äther in gesättigt-wässeriger Lösung aufweist). Also:

$$\Delta s : s = (6{,}11 - 4{,}86) : 34{,}967 = 0{,}0358$$

$$n : N = \frac{0{,}0952}{x} : \frac{1{,}88}{74\ (= C_4H_{10}O)} = 0{,}0358.$$

Der so berechnete Wert von x (Molekulargewicht des Benzols) würde der Erwartung mehr entsprechen, falls berücksichtigt wird, dafs Wasser sich in Äther löst und diese Löslichkeit durch Benzolzusatz sich ebenfalls ändert. Bei der betreffenden Temperatur z. B. werden auf 100 Mol. Äther etwa 11 Mol. Wasser kommen.

Für die Praxis wird aus diesen Rücksichten zunächst mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht die sog. molekulare Verschiebung:

$$\frac{\Delta s}{g} m = C$$

für eine gegebene Temperatur und Wassermenge bestimmt, wo g die Substanzmenge in der immer gleichen Menge Äther. Ein gesuchtes Molekulargewicht ergiebt sich dann aus dem Werte von C.

Beispiel: 0,0655 g Benzol bewirken eine Verschiebung um 0,45 cm; das Molekulargewicht des Benzols (C_6H_6) ist 78, also:

$$C = 78\ \frac{0{,}45}{0{,}0655} = 536.$$

Werden jetzt 0,1266 g Naphtalin genommen, so ist die Verschiebung 0,55 cm, also das Molekulargewicht des Naphtalins:

$$536 = x\ \frac{0{,}55}{0{,}1266},$$

$$x = 123,$$

Digitized by Google

was mit der Formel $C_{10}H_8 = 128$ für praktische Zwecke genügend übereinstimmt.

Theilungsverhältnis. Wie S. 43 bemerkt, läfst sich eine Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls auf das Teilungsverhältnis gründen und das diesbezügliche Gesetz geht wohl am einfachsten aus der Betrachtung des Gleichgewichtes mit dem Dampf des gelösten Körpers hervor, wobei allerdings die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten vernachlässigt ist. Sind die Molekulargewichte im Dampf und in den beiden Flüssigkeiten resp. m, $(m)_{n_1}$ und $(m)_{n_2}$, die Konzentrationen resp. c, c_1 und c_2, so ist (nach S. 21) einerseits:

$$\frac{c^{n_1}}{c_1} = k_1,$$

andererseits

$$\frac{c^{n_2}}{c_2} = k_2,$$

also

$$\frac{c_1^{n_2}}{c_2^{n_1}} = \frac{k_2^{n_1}}{k_1^{n_2}} = k \quad \text{und} \quad \left(\frac{c_1}{C_1}\right)^{n_2} = \left(\frac{c_2}{C_2}\right)^{n_1},$$

wo c_1, c_2, C_1 und C_2 vier bei zwei Teilungsversuchen gefundenen Konzentrationen entsprechen.

Bei Kenntnis von n_1, das ist von der Molekulargröfse in der einen Flüssigkeit, giebt also die Bestimmung von zwei Teilungsverhältnissen n_2, das ist die Molekulargröfse in der anderen.

Im allgemeinen sind die Molekulargröfsen in verschiedenen Lösungsmitteln gleich resp. einfach, und so entsteht:

$$n_1 = n_2 \quad \text{und} \quad \frac{c_1}{c_2} = k,$$

also das konstante Teilungsverhältnis, wie es von Berthelot und Jungfleisch[1]) in einigen Fällen nachgewiesen wurde. Dafs aber die hydroxylhaltigen Körper in hydroxylfreien Lösungsmitteln meistens mit doppelter Molekulargröfse auftreten (S. 51), entspricht dem nicht konstanten Teilungsverhältnis bei Essigsäure[2]), z. B. in Wasser und Benzol:

[1]) Ann. de chim. et de phys. [4] 26, 396, 408. — [2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 121.

Digitized by Google

c_1 (Gramme Essigsäure in 31,5 g Benzol)	c_2 (Gramme Essigsäure in 5,075 g Wasser)	$\frac{c_2}{c_1}$	$\frac{c_2^2}{c_1}$
0,043	0,245	5,7	1,4
0,071	0,314	4,4	1.39
0,094	0,375	4	1,49
0,149	0,5	3,4	1,67

Die ziemliche Übereinstimmung der Werte $\frac{c_2^2}{c_1}$ gegenüber der bedeutenden Abnahme in $\frac{c_2}{c_1}$ entspricht der auch aus anderen Bestimmungen hervorgehenden Thatsache, dafs Essigsäure in Wasser wesentlich als $C_2H_4O_2$, in Benzol als $(C_2H_4O_2)_2$ auftritt.

b) Der Kreisprozefs läfst sich nicht bei konstanter Temperatur durchführen.

Während bei den vorangehenden Methoden der grundlegende Kreisprozefs sich bei konstanter Temperatur durchführen liefs, handelt es sich jetzt um diejenigen, bei denen dies nicht mehr der Fall ist.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung. Die Ausscheidung des Lösungsmittels im festen Zustande resp. die Gefrierpunktsbestimmung an Lösungen ermöglicht die bekanntlich älteste Molekulargewichtsbestimmungsmethode, welche von Raoult noch vor Aufstellung der Lösungstheorie eine empirische Grundlage erhielt.

Der Kreisprozefs, welcher auch hier das anzuwendende Gesetz ergiebt, läfst sich nicht bei konstanter Temperatur durchführen und also nur unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes herleiten. Die Lösung wird dabei um Δt unter den Gefrierpunkt (T in absoluter Skala) des Lösungsmittels abgekühlt und bei dieser Temperatur eine gewisse Menge Eis ausgeschieden, was bei konstanter Temperatur $T - \Delta t$ vor sich gehen kann, falls die Menge der Lösung eine so grofse ist, dafs die betreffende Ausscheidung die Konzentration nur unwesentlich ändert. Dann werden Lösung und festes Lösungsmittel getrennt, bis auf T erwärmt, das Lösungsmittel zum Schmelzen gebracht und rever-

Digitized by Google

sibel auf osmotischem Wege (mit Cylinder, Kolben und halbdurchlässiger Wand) unter einem entsprechenden Arbeitsgewinn in die Lösung zurückgebracht. Ist Δt sehr klein (dt), dann ist durch diesen Kreisprozefs eine Wärmemenge Q um Δt gestiegen, was einem Arbeitsaufwande entspricht:

$$Q\,\frac{\Delta t}{T}.$$

Ist die Lösung a-prozentig und läfst man gerade die Menge des Lösungsmittels ausfrieren, in der sich das Kilogrammmolekül m des gelösten Körpers befindet, also $\frac{100\,m}{a}$, so ist:

$$Q = \frac{100\,m}{a}\,W,$$

wo W die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels pro Kilogramm. Der Arbeitsgewinn ist nach früherem:

$$A\,P\,V = 2\,T,$$

also:

$$2\,T = \frac{100\,m}{a}\,W\,\frac{\Delta t}{T}$$

oder

$$\frac{\Delta t}{a}\,m = \frac{0{,}02\,T^2}{W}.$$

Hierin ist aber das erste Glied die sog. molekulare Gefrierpunktserniedrigung t, d. h. die auf einprozentige Lösung bezogene Erniedrigung oder Depression $\frac{\Delta t}{a}$, multipliziert mit dem Molekulargewicht m.

Für Wasser berechnet sich z. B.:

$$T = 273, \quad W = 80, \quad t = 18{,}6$$

(18,5, falls man statt $2\,T$ das genauere $1{,}98\,T$ nimmt) und so wird eine einprozentige Methylalkohollösung einen Gefrierpunkt x aufweisen ($CH_3OH = 32$), der 0,58° unter Null liegt:

$$x\,.\,32 = 18{,}6, \quad \text{also} \quad x = 0{,}58.$$

Umgekehrt läfst sich bei bekannter Depression das Molekulargewicht berechnen und da es sich bei Molekulargewichtsbestimmung immer nur um die Wahl zwischen ziemlich auseinandergehenden Werten handelt, sind unter Benutzung z. B. des von Beckmann

Digitized by Google

und Eykman ausgearbeiteten Verfahrens die Ergebnisse unzweideutig. Handelt es sich jedoch um die strenge Prüfung der oben entwickelten Formel, so zeigt sich die Gefrierpunktsbestimmung als eine durchaus nicht ganz leichte Operation. Zucker war auch hier wieder Versuchsobjekt und die folgende Tabelle zeigt, dafs erst in den letzten Jahren mehrseitig befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde:

1885	Raoult[1]). . . .	18,5	(1 Proz.)
1886	„ [2])	25,9	(grofse Verdünnung)
1888	Arrhenius[3]) . .	20,4	($1^1/_2$ Proz.)
1893	Loomis[4]) . . .	17,1	($^1/_4$ „)
„	Jones[5])	23,7	(0,08 „)
1894	Ponsot[6]) . . .	18,77	(unendl. Verdünnung)
1896	Abegg[7])	18,6	(„ „)
1897	Wildermann[8]) .	18,7	(0,17 Proz.)
„	Raoult[9]) . . .	18,72	(grofse Verdünnung).

Speciell erwähnenswert ist, dafs Raoult die 1886 von ihm behauptete abnormal grofse Depression beim Rohrzucker in verdünnter Lösung im Jahre 1897 widerrief und dabei offen für die Theorie der Lösungen eintrat.

Immerhin ist zu betonen, dafs die obige Formel

$$\frac{\Delta t}{a} m = \frac{0{,}02\, T^2}{W}$$

nur für unendliche Verdünnung strenge Gültigkeit beansprucht und also als strengere Form:

$$\frac{dt}{da} m = \frac{0{,}02\, T^2}{W} \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}0198\, T^2}{W}$$

zu wählen ist, wo da die auf 100 Tln. vorhandene Menge gelöster Substanz.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Wie das Lösungsmittel durch

[1]) Compt. rend. 94, 1517. — [2]) Ann. de chim. et de phys. [6] 8, 313. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 497. — [4]) Berl. Ber. 26, 800. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 642. — [6]) Compt. rend. 118, 977 (1894). — [7]) Ibid. 20, 230. — [8]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1897, p. 796. — [9]) Ann. chim. phys. [7] 10, 79.

Digitized by Google

Gefrieren sich ausscheiden läfst, kann es auch durch Sieden vom gelösten Körper getrennt werden, und der früher erwähnten Tensionsabnahme entspricht dann eine Siedepunktserhöhung. Der Gröfse nach läfst dieselbe sich aus einem dem für Gefrierpunktserniedrigung ähnlich durchgeführten Kreisprozefs bestimmen und ergiebt sich entsprechend zu:

$$t = \frac{0{,}02\,T^2}{W} \quad \text{oder genauer} \quad \frac{0{,}0198\,T^2}{W},$$

wo t die molekulare Siedepunktserhöhung $\left(\text{also } \frac{dt}{da}\,m, \text{ S. 48}\right)$, T die absolute Siedetemperatur, W die latente Verdampfungswärme. Auch die hierauf sich gründende Methode der Molekulargewichtsbestimmung ist von Beckmann ausgearbeitet. Ihr ist im allgemeinen die Gefrierpunktsbestimmung überlegen, da bei der Gröfse der latenten Dampfwärme die molekulare Siedepunktserhöhung verhältnismäfsig klein ausfällt.

Dies erhellt aus der nachfolgenden Tabelle, in der Gefrierpunkt (Fp), latente Schmelzwärme (W_f), Siedepunkt (Sp) und latente Dampfwärme (W_s) beim Siedepunkte angegeben sind nebst den daraus nach der Formel

$$M = \frac{0{,}0198\,T^2}{W}$$

berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen (M_f) und Siedepunktserhöhungen (M_s):

Substanz	Fp	W_f	M_f	Sp	W_s	M_s
Wasser	0°	80	18,5	100°	536	5,14
Essigsäure . .	17°	44	37,8	118°	85	35,6
Benzol	3°	30	50,3	80°	93	33,4

Es sei hinzugefügt, dafs ganz neuerdings von Landsberger[1]) und Walker[2]) die Siedemethode eine vereinfachte Form erhielt, indem z. B. Ätherdampf, aus einer Kochflasche entwickelt, durch die ätherische Lösung der zu untersuchenden Substanz geführt wurde, bis das hineintauchende Thermometer den dem Siedepunkte entsprechenden höchsten Stand erreicht hatte.

[1]) Berl. Ber. 31, 458. — [2]) Journ. chem. Soc. 73, 502.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur[1]). Falls zur Trennung von gelösten Körpern und Lösungsmitteln keine dritte Substanz in Anwendung kommt, und darauf wollen wir bei Aufzählung der betreffenden Methoden verzichten, ist es in erster Linie die Verschiedenheit des Aggregatzustandes, welche die Trennung ermöglicht. So beruht auf der Möglichkeit der Ausscheidung vom Lösungsmittel als Dampf die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Tension und des Siedepunktes; auf derjenigen der Ausscheidung vom gelösten Körper als Gas die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des Absorptionsverhaltens. Ausscheidung im festen Zustande vom Lösungsmittel führt dann zur Methode der Gefrierpunktsbestimmung und so wird das Gesamtbild durch Berücksichtigung der Möglichkeit von Ausscheidung des gelösten Körpers im festen Zustande ergänzt. Die hiermit zusammenhängende Methode sei jetzt mitgeteilt.

Diese Methode hängt mit dem Verfahren zusammen, das S. 12 auch auf Gase oder Dämpfe angewendet wurde unter Benutzung der bekannten Formel:

$$A V dP = q \frac{dT}{T}.$$

Hierin ist V die Volumzunahme bei Verdampfung einer bestimmten Menge, auf die sich auch q, die dabei absorbierte Wärmemenge, bezieht.

Wir können, unter Anwendung auf Lösungen, diese Gleichung nach Heft I, S. 28 umgestalten in:

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{Q}{2T^2} \quad \text{oder} \quad \frac{dC}{CdT} = \frac{Q}{2T^2},$$

wo Q die bei Lösung pro Kilogrammmolekül aufgenommene Wärmemenge, C die Konzentration.

Diese Formel ermöglicht eine Molekulargewichtsbestimmung für die gelöste Substanz, indem Q aus den Löslichkeitsdaten berechnet und dann durch die experimentell gefundene Lösungs-

[1]) Verschaffelt, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 449. van Laar, ibid. 15, 473; 17, 545; 27, 337. Goldschmidt, ibid. 17, 145; 25, 91. Noyes, ibid. 26, 699.

Digitized by Google

wärme pro Kilogramm dividiert wird; z. B. für Bernsteinsäure ($C_4H_6O_4$) ist die auf 100 Tle. Wasser gelöste Menge bei 0° und 8,5° resp. 2,88 und 4,22; also ergiebt sich aus:

$$\frac{\Delta C}{C \Delta T} = \frac{Q}{2 T^2}$$

$$Q = \frac{2 T^2 \Delta C}{C \Delta T} = \frac{2 \,.\, 277{,}25^2 \,.\, 1{,}34}{3{,}55 \,.\, 8{,}5} = 6830.$$

Die Lösungswärme pro Kilogramm ist 55, also das Molekulargewicht $\frac{6830}{55} = 124$ ($C_4H_6O_4 = 118$).

C. Resultate.

1. Einfache Molekulargröfse bei gelösten Körpern.

Wird zusammengefafst, was die vielen Molekulargewichtsbestimmungen an gelösten Körpern ergeben haben, so tritt als Hauptergebnis in den Vordergrund, dafs die Molekulargröfse im allgemeinen der einfachsten Formel, welche der quantitativen Zusammensetzung und den chemischen Bildungs- und Umwandlungsverhältnissen genügt, entspricht. Es hat dies Verhalten eben nicht wenig zur günstigen Aufnahme der Lösungstheorie und zur Ausarbeitung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden beigetragen, die sich aus derselben ergeben.

Gröfsere Molekularkomplexe. Übereinstimmung mit dem Befund aus der Gasdichte. Abweichungen von der einfachst möglichen Molekularformel wurden zunächst in denjenigen Fällen aufgefunden, in denen auch die Gasdichte auf dasselbe hinweist. Zunächst sind in dieser Hinsicht die früher erörterten Molekulargröfsen der Elemente zu erwähnen. Die meisten zeigen sich zweiatomig; so auch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in wässeriger Lösung, entsprechend dem dafür geltenden Henryschen Absorptionsgesetze (S. 22); für Jod wurde dasselbe auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen nachgewiesen [1]). Andererseits wurde die für Metalle (S. 16) aus der

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 76; 17, 107; 22, 614; Helff, ibid. 12, 219. Aronstein und Meihuizen, Verh. Kon. Akad. Amsterdam, 1898.

Digitized by Google

Dampfdichte hervorgehende Einatomigkeit auch für deren Lösung in Quecksilber[1]) wiedergefunden, während sich der Phosphor und Schwefel resp. vier- und achtatomig zeigten, wie in Dampfform.

Bedeutend weiter liefsen sich die Versuche zur Bestimmung der Molekulargröfse bei Elementen durchführen, da hier die Nichtflüchtigkeit kein Hindernis bildet, und so wurden fast sämtliche Metalle in Zinnlösung nach dieser Richtung untersucht und zeigten sich meistens einatomig.

Bei Verbindungen liefs sich die für Essigsäure und Ameisensäure schon aus der Dampfdichte hervorgehende Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen in vielen (nicht hydroxylhaltigen) Lösungsmitteln ebenfalls feststellen[2]).

Gröfsere Molekularkomplexe bei hydroxylhaltigen Verbindungen. Was aus der Untersuchung von Gasen und Dämpfen nicht hervorging, ist die Neigung fast sämtlicher hydroxylhaltiger Verbindungen, in etwas konzentrierteren Lösungen zu Doppelmolekülen zusammenzutreten, was schon oben für Essig- und Ameisensäure erwähnt wurde. Dies findet bei den organischen Säuren im allgemeinen statt, wie auch bei den Alkoholen und beim Wasser. Nur hängt dies Vorhandensein von Doppelmolekülen mit der Wahl des Lösungsmittels zusammen, und zwar derart, dafs es nur in hydroxylfreien Lösungsmitteln zu Tage tritt, also in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln dagegen, Phenol, Essigsäure, Wasser, tritt diese Verdoppelung nicht zu Tage, entweder durch eine von diesen Lösungsmitteln ausgehende dissociierende Wirkung oder durch eine Bildung von gemischten Molekularkomplexen, in denen die gelöste Substanz nur mit einem Molekül auftritt. Für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, bei der eben das kleinste, den chemischen Reaktionen entsprechende Molekulargewicht gesucht wird, ergiebt sich hieraus, dafs in erster Linie hydroxylhaltige Lösungsmittel, also z. B. Essigsäure, anzuwenden sind, speciell falls es sich auch um hydroxylhaltige Körper handelt.

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 359. Tammann, ibid. 3, 441. — [2]) Beckmann, ibid. 2, 742.

Digitized by Google

2. Entwickelung der stereochemischen Auffassungen.

Eine besonders wichtige Rolle fällt der Molekulargewichtsbestimmung zu, falls es sich bei zwei verschiedenen Verbindungen gleicher Zusammensetzung um Eingehen auf die Isomerieursache handelt. Dann findet sofort die Frage Beantwortung, ob an verschiedene Molekulargröfse, also Polymerie, oder an Differenzen in zwei gleich grofsen und gleich zusammengesetzten Molekülen, also Isomerie im engeren Sinne, als Ursache zu denken ist. Mit Rücksicht hierauf ist zu betonen, dafs die Molekulargewichtsbestimmung für die Entwickelung der Stereochemie, in der es sich eben um eine specielle Art von Isomerie handelt, welche der räumlichen Anordnung im Molekül zugeschrieben wird, ein unentbehrliches Hülfsmittel gewesen ist, indem sie von vornherein festzustellen hatte, dafs es sich um Differenzen von gleich zusammengesetzten Molekülen handle. So war es ein glückliches Zusammentreffen, dafs gerade, als die Stereochemie zur Entwickelung kam, auch die neueren Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Körper sich auf dem Boden der Theorie der Lösungen ausbildeten. Die interessante Thatsache der Isomerie bei den Truxillsäuren, bei den Bezoinoximen und so vielen anderen, für die Stereochemie wichtigen Verbindungen wäre wohl kaum ohne die neuen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden so schnell und sicher zu Tage getreten.

3. Abnormale Ergebnisse bei isomorphen Verbindungen.

Eine sehr auffallende Abweichung zeigt sich, falls eine Substanz in einem und demselben isomorphen Lösungsmittel, wie Thiophen in Benzol, gelöst wird. Die Gefrierpunktserniedrigung ist dann eine auffallend geringe, beträgt im erwähnten Falle nur zwei Drittel vom Normalwert. In derartigen Fällen tritt, wie thatsächlich nachgewiesen[1]), die gelöste Substanz in iso-

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. Beckmann, ibid. 17, 107; 22, 609.

Digitized by Google

morpher Mischung mit dem Lösungsmittel bei dessen Erstarren aus; eine Abweichung von den bei Ableitung der Formel

$$\frac{0{,}02\,T^2}{W}$$

gemachten Annahmen liegt also vor und aus späterem wird erhellen, daſs auch unter diesen Umständen eine Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung zu erwarten ist.

Die betreffende Erscheinung ist von Ciamician und Garelli dazu benutzt, um eine vorhandene Isomorphie festzustellen und dieselbe eventuell zur Konstitutionsermittelung in zweifelhaften Fällen zu verwenden, da bekanntlich mit Isomorphie eine analoge Konstitution Hand in Hand geht[1]).

4. Abnormale Ergebnisse bei Elektrolyten.

Zuletzt sei der groſsen Abweichung Erwähnung gethan, welche bei Elektrolyten, also speciell Lösungen der Salze, starken Säuren und Basen in Wasser, beobachtet wird und die Gefrierpunktserniedrigung öfters bis zum zwei- oder mehrfachen des Normalwertes vergröſsert[2]). Es ist gerade diese Erscheinung, welche der Entdeckung der einfachen, für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze lange im Wege stand, und sie erst zu Tage treten lieſs, als Raoult seine Gefrierpunktsbestimmung an Lösungen von Nichtelektrolyten anstellte, also an nichtwässerigen Lösungen oder Lösungen in Wasser von organischen Substanzen nichtsalzartiger Natur. Bekanntlich hat auch diese Erscheinung zur Theorie der elektrolytischen Dissociation geführt, die jetzt eine specielle Behandlung verlangt.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Arrhenius hat die oben erwähnte abnormal hohe Gefrierpunktserniedrigung und den daraus notwendig hervorgehenden, abnormal hohen osmotischen Druck bei Elektrolyten auf eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 1; 18, 51; 21, 1. — [2]) Die gröſste Abweichung wurde ganz neulich von Crum Brown bei den Salzen der sechswertigen Mellithsäure beobachtet.

Digitized by Google

Spaltung in Ionen, das sind elektrisch geladene Molekülteile, zurückgeführt. Das umfassende, zur Prüfung dieser Annahme gesammelte Material sei hier nur zum Teil erwähnt. Im dritten Hefte dieser Vorlesungen, in dem die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften zu erörtern sind, wird sich mehrfache Gelegenheit bieten, auf qualitative und quantitative Schlufsfolgerungen der Auffassung von Arrhenius zurückzugreifen, sowie dies schon in Heft 1 (S. 112) bei Erörterung der Gleichgewichtsverhältnisse in Elektrolyten geschah. Hier handelt es sich speciell um die Frage, um die sich die entscheidende Prüfung dreht, ob nämlich die aus Anwendung der Lösungstheorie hervorgehende Gröfse des Spaltungsbetrages mit derjenigen stimmt, welche auf unabhängigem Wege, auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie gewonnen wird.

Die Form, in der die Abweichungen der Elektrolyte vom auf Lösungen angewandten Avogadroschen Satze zu geben ist, knüpft sich wohl geeignet an die von de Vries (S. 30) eingeführten sog. isotonischen Koeffizienten an, welche angeben, um wieviel bei isotonischen Lösungen ein Molekül irgend eines Salzes in Bezug auf plasmolytischer, also osmotischer Wirkung, mehr vermag als ein Molekül Zucker, letzteres dabei aus besonderen Gründen als 2 angesetzt. Wir haben dicse Ausdrucksweise dahin abgeändert, dafs Zucker, resp. die Avogadros Satz gehorchenden Substanzen als Einheit gewählt wurden und die so entstandenen halbierten isotonischen Koeffizienten mit dem Buchstaben i bezeichnet. Ist also für Salpeter bei gegebener Konzentration $i = 1{,}75$, so entspricht dies der Thatsache, dafs bei Ersatz jedes Salpetermoleküls durch 1,75 Mol. Zucker eine mit der eben erwähnten isotonische Lösung erhalten wird. Der osmotische Druck der Salpeterlösung erreicht also das 1,75-fache des Normalwertes und so wird diese Gröfse i auch erhalten als Quotient der mit dem osmotischen Druck proportionalen molekularen Gefrierpunktserniedrigung t und deren für Zucker und sonstige Nichtelektrolyte normalen Werte 18,5:

$$i = \frac{t}{18{,}5}.$$

Digitized by Google

Beim notwendigen Zusammenhange, welcher zwischen den Ergebnissen der früheren Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung besteht, mufs, unabhängig davon, ob man sich dem osmotischen Druck direkt oder dem Absorptionsgesetze, oder dem Gefrierpunkte u. s. w. zuwendet, bei gegebener Temperatur und Konzentration immer der gleiche Wert für i herauskommen und die Bestätigung, welche Arrhenius' Auffassung fordert, liegt erst in Übereinstimmung dieses i-Wertes mit demjenigen, welcher auf unabhängigem, dieser Auffassung zu Grunde liegendem Wege sich herausstellt.

In erste Linie tritt dann die Beziehung von i zur Leitfähigkeit.

Die Elektrolyten haben bekanntlich eine Leitfähigkeit, die, falls sie auf dieselbe, z. B. normale Konzentration umgerechnet wird, mit zunehmender Verdünnung ansteigt. Wird diese so umgerechnete Leitfähigkeit, bezogen auf Quecksilber bei 0° und zur Vereinfachung der Zahlen mit 10^7 multipliziert, als molekulare Leitfähigkeit mit dem Buchstaben μ bezeichnet, so erhält man z. B. für NO_3K nach Kohlrausch bei 18°:

Normalität	=	3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{33{,}3}$	$\frac{1}{100}$	
μ	=	57,2	75,2	83,9	103,7	106,7	112,2	114	
Normalität	=	$\frac{1}{166{,}7}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1667}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{10000}$	$\frac{1}{16667}$	$\frac{1}{50000}$
μ	=	117,3	118	119	119,9	120,7	122	119,8	121,5

also eine Zahl, die bei zunehmender Verdünnung asymptotisch ansteigt. Die Erklärung dieser Erscheinung wird auf Grund von Arrhenius' Theorie dahin gegeben, dafs bei Verdünnung eine zunehmende Ionenspaltung im Sinne der Gleichung:

$$NO_3K = (\bar{N}O_3) + (\overset{+}{K}),$$

wo $(\bar{N}O_3)$ und $(\overset{+}{K})$ die resp. negativ und positiv geladenen Ionen darstellen, eintritt. Diese Spaltung ist praktisch ganz vollzogen beim Maximalwerte:

$$\mu_\infty = 122.$$

Theoretisch wird er erst bei unendlicher Verdünnung erreicht und deshalb durch μ_∞ dargestellt. Rührt die Leitfähigkeit, wie

Digitized by Google

ebenfalls angenommen wird, nur von den vorhandenen Ionen her, so stellt der Quotient

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

den jedesmal in Ionen gespaltenen Teil dar, und die vorhandenen Moleküle, falls auch die Ionen einfach als Moleküle berechnet werden, übersteigen den Normalwert im Verhältnis:

$$1 : (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 : 1 + \alpha,$$

demnach entsteht für i:

$$i = 1 + \alpha = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

Vergleichen wir direkt mit einem Specialfall aus de Vries' Untersuchung, bei der Harnstoff als Normalkörper gewählt wurde, so tritt bei den nachstehend angeführten, in Normalität (N) ausgedrückten Konzentrationen resp. Plasmolyse (p) und keine Plasmolyse (n) ein, während Zwischenzustände mit np zu bezeichnen sind:

Harnstoff					Salpeter				
$N =$ 0,285	0,3	0,315	0,33	0,345	$N =$ 0,16	0,17	0,18	0,19	0,2
n	n	np	p	p	n	n	np	p	p

also ist 0,315-normale Harnstofflösung isotonisch mit 0,18 normaler Salpeterlösung. Demnach für eine 0,18-normale Salpeterlösung:

$$i = \frac{0{,}315}{0{,}18} = 1{,}75.$$

Aus der Leitfähigkeit erhält man für dieselbe Lösung durch Interpolation:

$$\mu = 99{,}7, \quad \text{also} \quad i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + \frac{99{,}7}{122} = 1{,}81.$$

Es stellt sich also eine sehr befriedigende Übereinstimmung heraus. Leider hat sich dieselbe bei Anwendung der schärferen, auf Gefrierpunktsbestimmung beruhenden Ermittelung des i-Wertes nicht in allseitig befriedigender Weise bewährt.

Bei der vorliegenden Zusammenstellung der Leitfähigkeitsdaten[1]) wäre jetzt eine entsprechende Zusammenstellung der

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyse, insbesondere der Lösungen, Kohlrausch und Holborn. Leipzig 1898.

Digitized by Google

Gefrierpunktsbeobachtungen eine dankenswerte Aufgabe zur Prüfung von Arrhenius' Satz.

Unter diesen Umständen erscheint es geboten, Ostwalds „Verdünnungsgesetz" als zweites Merkmal anzusetzen und demnach die Elektrolyten in zwei Gruppen zu trennen, je nachdem sie diesem Gesetze Genüge leisten oder nicht.

Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz gehorchen. Handelt es sich bei einem gelösten Elektrolyten um eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$NO_3K = (\bar{N}O_3) + (\overset{+}{K}),$$

also um ein Gleichgewicht, entsprechend dem Symbol:

$$NO_3K \rightleftarrows (\bar{N}O_3) + (\overset{+}{K})$$

und lassen sich die Ionen als Moleküle behandeln, so erscheint als unumgängliche Konsequenz die früher entwickelte Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma nl \,.\, C = \text{Konst.},$$

wo die Konzentrationen der beiden Systeme mit entgegengesetztem Zeichen zu nehmen sind, also:

$$l\,C_{(\bar{N}O_3)} + l\,C_{(\overset{+}{K})} - l\,C_{NO_3K} = \text{Konst.}$$

oder:

$$\frac{C_{(\bar{N}O_3)}\,C_{(\overset{+}{K})}}{C_{NO_3K}} = K,$$

wo, falls V das in Litern ausgedrückte Volumen eines Grammmoleküls (der reciproke Wert der Normalität also):

$$C_{NO_3K} = \frac{1-\alpha}{V}, \quad C_{(\bar{N}O_3)} = C_{(\overset{+}{K})} = \frac{\alpha}{V}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

somit

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V} = K \quad \text{oder} \quad \frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)\,V} = \text{Konst.}$$

Diese Beziehung trifft nun aber bei Salzen, z. B. Salpeter, wie sich nachher zeigen wird, nicht zu, sondern nur bei einer ganz bestimmten Gruppe von allerdings zahllosen Elektrolyten, und zwar bei den Säuren und Basen in wässeriger Lösung, die also unter Abspaltung nach:

$$Z.H = (\bar{Z}) + (\overset{+}{H}) \quad \text{und} \quad MOH = (\overset{+}{M}) + (\bar{O}H)$$

Digitized by Google

zerfallen und dann nur bei den schwachen Säuren und Basen. Das Gesetz scheint demnach auf diejenigen Fälle beschränkt zu sein, bei denen die Spaltung die Bildung der Ionen vom Lösungsmittel, Wasser, zur Folge hat und dann nur bei kleiner Ionenkonzentration.

Führen wir als Beispiel die Daten[1]) für Chloressigsäure bei 14° an, indem wir $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ aus der obigen Gleichung berechnen:

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu) V} = K.$$

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ gef.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ ber. aus $log. K = 7{,}2 - 10$
20	51,6	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,547	0,543
2 060	251	0,806	0,801
4 060	274	0,881	0,88
10 100	295	0,948	0,944
20 700	300	0,963	0,971
∞	311	1	1

Offenbar tritt hier also in der Gröfse des aus elektrischen Daten berechneten Spaltungsbetrages eine Änderung ein, welche dem vermuteten Dissociationsvorgange vollkommen entspricht. Dazu kommt die für z. B. Dichloressigsäure, welche ebenfalls Ostwalds Gesetz gehorcht, erhaltene Übereinstimmung zwischen den i-Werten, welche aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (t_M) und aus der Leitfähigkeit hervorgehen[2]):

Normalität	$i = \frac{t_M}{18{,}7}$	$i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$
0,002599	1,966	1,956
0,005177	1,911	1,913
0,01033	1,852	1,843
0,01447	1,763	1,806
0,02048	1,717	1,731
0,02778	1,69	1,703

Dieselbe erscheint befriedigend und schliefst, bei der immerhin schwierigen Gefrierpunktsbestimmung, ein vollkommenes Zu-

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 781. — [2]) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 242.

Digitized by Google

sammenfallen der auf beiden Wegen erhaltenen Spaltungsbeträge nicht aus, wobei immer noch zu berücksichtigen ist, dafs die Gefrierpunktsdaten sich auf 0°, die Leitfähigkeitsangaben sich dagegen auf 18° beziehen.

Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Bei den Salzen, den starken Säuren und Basen liegt die Sache ganz anders. Nehmen wir z. B. die obigen Leitfähigkeitsdaten für Salpeter und berechnen wir

$$log \frac{\mu^2}{(\mu_\infty - \mu)\, V},$$

worin V der reciproke Wert der Normalität und $\mu_\infty = 122$ ist, so erhalten wir:

Normalität (N) =	3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{33{,}3}$	$\frac{1}{100}$
μ =	57,2	75,2	83,9	103,7	106,7	112,2	114
$log \frac{\mu^2 N}{122 - \mu}$ =	2,1939	2,081	1,9657	1,7689	1,5707	1,5864	1,2107

Normalität (N) =	$\frac{1}{116{,}7}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1667}$	$\frac{1}{5000}$
μ =	117,3	118	119	119,9	120,7
$log \frac{\mu^2 N}{122 - \mu}$ =	1,2446	0,8427	0,6739	0,6037	0,3503

Die von Rudolphi-van't Hoff[1]) vorgeschlagene Beziehung:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V} = K, \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

hebt dies principielle Bedenken nicht auf, da sie zwar besser mit den Thatsachen übereinstimmt (Heft 1, S. 118), aber der inneren Begründung entbehrt, also einstweilen als empirische Beziehung dasteht.

Auch die aus dem Gefrierpunkt nach Jones, Loomis, Abegg, Raoult und die aus Leitfähigkeit nach Kohlrausch gefundenen Werte des dissociierten Anteils[2]) (in Procenten) sind, z. B. für Chlornatrium, noch ziemlich abweichend:

	Kaliumchlorid				
N	Jones	Loomis	Abegg	Raoult	Kohlrausch
0,01	95	95	96	—	94,5
0,03	92	90	90	91	91,1
0,05	90	89	88	88	89,1
0,1	87	86	—	85	86,2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385; 18, 301. Kohlrausch, ibid. 18, 661. — [2]) Noyes, ibid. 26, 709.

Digitized by Google

Natriumchlorid

N	Jones	Loomis	Abegg	Raoult	Kohlrausch
0,01	95	99	105	—	93,7
0,03	92	93	92	97	89,6
0,05	90	91	92	93	87,3
0,1	88	88	88	89	84,2

Vorderhand sind also die gelösten Salze, sowie die starken Säuren und Basen als Elektrolyte mit Vorsicht zu behandeln, da zwar Spaltung vorliegen muſs und die Annahme von Ionenspaltung unumgänglich erscheint, jedoch der genaue Betrag dieser Spaltung und der Mechanismus, der ihr zu Grunde liegt, unvollständig aufgeklärt sind. Man hat sich also in diesen Fällen an die thermodynamischen Beziehungen, welche sich auf Tension, osmotischen Druck u. s. w. gründen, zu halten und die auf Leitfähigkeitsdaten gegründeten Rechnungen als annähernde Schätzungen zu betrachten, deren schärfere Deutung noch aussteht, wiewohl das im allgemeinen nahe Zutreffen ein höchst wertvolles Ergebnis bedeutet, wie sich dies im dritten Hefte näher herausstellen wird.

Anders wird es bei sehr groſsen Verdünnungen, wo speciell für starke, einbasische Säuren, einsäurige Basen und deren Salze die auf osmotischem und elektrischem Wege gefundene Spaltung eine praktisch vollständige ist und auch die Unbekanntheit des Dissociationsgesetzes nicht mehr im Wege steht; die Rechnungen bekommen dann wieder, unter Annahme einer vollständigen Spaltung, strenge Gültigkeit.

Zur Orientierung in dieser Beziehung seien einige aus Leitfähigkeitsmessung bei 18° hervorgehende Spaltungsbeträge für Zehntel-Normallösung angegeben:

Starke einbasische Säuren und einsäurige Basen:

HCl 94 Proz. KOH 93 Proz. $NaOH$ 90 Proz.

Salze der obigen Säuren und Basen:

KCl 86 Proz. KNO_3 85 Proz. $NaCl$ 84 Proz. $NaNO_3$ 84 Proz.

Salze von starken, zweibasischen Säuren oder zweisäurigen Basen:

Na_2SO_4 69 Proz. $BaCl_2$ 75 Proz.

Salze von zweibasischen Säuren und zweisäurigen Basen:

$MgSO_4$ 45 Proz. $CuSO_4$ 39 Proz.

Digitized by Google

Schon beim Kupfersalz handelte es sich um eine schwache Base; wird dazu auch eine schwache Säure genommen, wie im Kupferacetat, so geht die Ionenspaltung wiederum zurück; dabei tritt dann aber eine ganz andere Spaltung, die hydrolytische, auf, welche das Freiwerden der Essigsäure und Bildung von Basis oder basischen Salzen zur Folge hat, was bei den oben erwähnten Salzen noch nicht in Betracht kommt.

§. 3. Feste Lösungen[1]).

Es scheint Aussicht vorhanden, die Theorie der Lösungen, welche die Möglichkeit von Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Körpern bietet, auch auf feste, homogene Mischungen zu übertragen. Diese Möglichkeit ist durch den Ausdruck „feste Lösungen“ für diese festen, homogenen Mischungen versinnbildlicht.

Nach dem Thatsachenmaterial, das bis jetzt zur Prüfung der betreffenden Auffassung vorliegt, zu urteilen, erscheint es geboten, auf dem vorliegenden Gebiete zu unterscheiden zwischen amorphen „festen Lösungen“, wie z. B. die Gläser, welche wohl homogenen Mischungen von verschiedenen Silikaten entsprechen, und „isomorphen Mischungen“. Letztere stehen gerade durch das krystallinische Gefüge den Lösungen ferner, während zwischen den Gläsern, z. B. im flüssigen und festen Zustande, eine kontinuierliche Reihe von halbfesten Zuständen liegt, welche das Auftreten einer Grenze für die Lösungsgesetze fast ausschliefst. Nur werden die durch Diffusion bedingten Gleichgewichte beim allmählichen Dickflüssigerwerden mehr und mehr Zeit in Anspruch nehmen und ist es bei der Untersuchung von festen Lösungen also gerade die schwierige Aufgabe, den notwendigen Gleichgewichtszustand in Händen zu haben.

In qualitativer Hinsicht haben diese festen Lösungen, sowohl krystallisiert wie amorph, viel mit den flüssigen Lösungen gemein, aber bei der quantitativen Seite des Problems hat man sich zunächst auf die amorphen, mitunter auch krystallinischen, festen

[1]) Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie, Paläontologie 1898.

Digitized by Google

Lösungen zu beschränken, während die isomorphen Mischungen im engeren Sinne im dritten Kapitel über Molekulargruppierung zu erörtern sind.

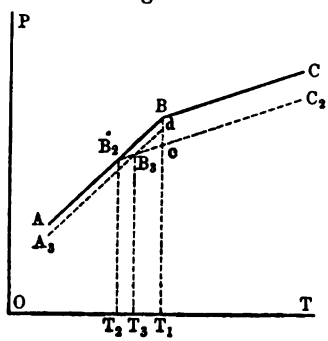
Einige Hauptzüge qualitativer Natur seien hier in erster Linie berührt[1]).

A. Qualitative Betrachtungen.

In qualitativer Hinsicht kommen zunächst die Erfahrungen bezüglich der Tensionsabnahme fester Körper in Betracht, falls andere mit ihnen zur homogenen oder isomorphen Mischung werden. v. Hauer und Lehmann beobachteten in dieser Beziehung, dafs die Neigung zum Verwittern einiger krystallwasserhaltiger Salze, welche wohl einer ziemlich hohen Maximaltension entspricht, durch isomorphe Mischung beeinträchtigt wird; dies wurde an unterschwefelsaurem Blei in dessen Mischung mit dem entsprechenden Kalk- und Strontiumsalz, an Eisenalaun in dessen Mischung mit Thonerdealaun, an Kupferformiat in dessen Mischung mit dem entsprechenden Baryt- und Strontiumsalz dargethan. Wesentlich ist, dafs die beiden Bestandteile gröfsere Neigung zum Verwittern zeigen, als die Mischungen.

Dieser Abnahme der Maximaltension entspricht andererseits die schon früher (S. 53) erwähnte Beobachtung, dafs bei der Mitausscheidung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel, etwa als isomorphe Mischung, die Depression eine abnormal geringe ist. Seien z. B. in Fig. 11 AB und BC die resp. Tensionen des festen und des geschmolzenen Lösungsmittels, also B der Schnittpunkt, in dem beide Tensionen gleich werden und der dem Schmelzpunkt T_1 entspricht. Falls nun die Lösung durch Aufnahme irgend eines gelösten, nicht flüchtigen Körpers eine geringere Tension $B_2 C_2$ aufweist, ist die dadurch verursachte

Fig. 11.



[1]) van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 322.

Digitized by Google

Depression $T_2 T_1$; nimmt aber auch das feste Lösungsmittel den gelösten Körper in sich auf und bekommt dasselbe dadurch ebenfalls eine geringere Tension, $A_3 B_3$, so ist die Depression eine geringere, entsprechend $T_3 T_1$, immer unter Annahme, dafs der Gefrierpunkt diejenige Temperatur ist, bei der fest und flüssig dieselbe Tension aufweisen, was bei Nichtflüchtigkeit des gelösten Körpers wohl der Fall ist.

Zu bemerken ist, dafs eben auch aus diesem Grunde bei isomorphen Mischungen die theoretische Behandlung weniger einfach liegt. Das nahe Verwandtsein der beiden Körper in diesem Falle, wie bei Benzol und Thiophen[1]), Naphtol und Naphtalin[2]), Chloro-, Bromo- und Jodoform[3]) u. s. w., schliefst da ohne weiteres die Annahme aus, dafs nur der eine Körper, und zwar der im Überschufs vorhandene, das sogenannte Lösungsmittel also, flüchtig sei. Gleichgewichtsbedingung beim Schmelzpunkte ist dann aber auch nicht mehr die einfache Gleichheit der Partialtension vom Lösungsmittel im festen und flüssigen Zustande; nur falls überdies auch Tensionsgleichheit in Bezug auf die gelöste Substanz besteht, genügen die Verhältnisse einem möglichen Gleichgewichtszustande. Es fragt sich, ob die hiermit festgelegte Zusammensetzung der sich ausscheidenden isomorphen Mischung bei gegebener Zusammensetzung der Lösung auch den Thatsachen entspricht, ob mit anderen Worten die Ursache, welche das Zusammenkrystallisieren veranlafst, nicht auch einen Faktor in sich schliefst, welcher die Zusammensetzung der Mischung beeinflufst. Wahrscheinlich ist dies einerseits mit Rücksicht auf die Thatsache (Heft 1, S. 49), dafs nicht in allen Fällen die isomorphen Mischungen sämtlich mögliche Zusammensetzungen haben können; andererseits entspricht dies vielleicht gerade einer gleichzeitig eintretenden Schichtbildung in der flüssigen Mischung. Sämtliches harrt also noch der weiteren Untersuchung.

Die weitere Berücksichtigung der qualitativen Verhältnisse veranlafst noch die Bemerkung, dafs die oben erwähnte Abnahme

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. — [2]) Küster, ibid. 13, 452; 17, 355. — [3]) Brunni, Atti R. Accad. dei Lincei Roma 7, 166.

Digitized by Google

der Maximaltension, welche der feste Körper erleidet, falls eine nicht flüchtige Substanz von ihm aufgenommen wird, eine Löslichkeitsabnahme veranlassen wird, und so scheidet sich z. B. eine isomorphe Mischung aus, falls gesättigte Lösungen von Eisen- und Thonerdeammoniakalaun zusammengegossen werden.

B. Quantitative Ergebnisse.

Was die quantitative Seite des Problems anbelangt, so sind die diesbezüglichen Versuchsergebnisse noch nicht sehr umfassend und entscheidend. Das gemeinsame, wichtige Resultat, zu dem bis jetzt sämtliche Forscher auf diesem Gebiete gelangten, ist, dafs der feste Zustand sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern dafs auch bei fest gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemischer Thatsachen einfachst denkbaren Molekulargröfse entsprechen und höchstens den doppelten Wert haben, wie auch schon bei flüssigen Lösungen gefunden wurde. Für isomorphe Mischungen wäre dieses Ergebnis besonders wichtig, weil dann eine Übertragung vom Befund in Bezug auf die kleine isomorph beigemischte Menge auf den ganzen Krystall zulässig wäre, da doch wohl in derartigen Fällen Gleichheit sämtlicher Krystallmoleküle anzunehmen ist.

Bei der mehr detaillierten Anführung einiger Versuche sind wohl am besten die krystallinischen Mischungen und die amorphen Lösungen getrennt zu berücksichtigen. Im ersten Falle ist dann noch auf das verwickelnde Moment der elektrolytischen Dissociation Rücksicht zu nehmen, während im letzten Falle an die Möglichkeit zu denken ist, dafs eine gemischte Ausscheidung, die als feste Lösung angesprochen wird, das Produkt einer abwechselnden Überschichtung, also etwas von fester Lösung ganz Verschiedenes sein kann.

1. Isomorphe Mischungen von Elektrolyten.

Wie häufig anderwärts, so waren auch auf dem Gebiete der festen Lösungen die theoretisch verwickeltsten Fälle dem Experi-

Digitized by Google

mente am leichtesten zugänglich und der erste Versuch, eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung für den festen Zustand durchzuführen, lag gerade auf dem Gebiete der isomorphen Mischungen von Elektrolyten.

Nernst[1]) benutzte die Resultate von Roozeboom[2]) über die Zusammensetzung der Mischkrystalle von Thalliumchlorat und Kaliumchlorat, welche aus einer an Thalliumchlorat gesättigten Lösung bei Zusatz von bekannten Kaliumchloratmengen erhalten werden. Es zeigte sich annähernde Proportionalität zwischen der Konzentration des ungespaltenen Kaliumchlorats in Lösung (c in Normalität) und derjenigen des gesamten Kaliumchlorats im Mischkrystall (x in Molekülprozenten):

c	x	$1000\,\frac{c}{x}$
0,0168	2	8,4
0,0873	12,61	6,9
0,1536	25,01	6,1

Unter Anwendung des S. 45 abgeleiteten Teilungssatzes bei Aufnahme einer Substanz in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wurde hieraus geschlossen, dafs Kaliumchlorat in der isomorphen Mischung und in der Lösung im gleichen Molekularzustande, also als $KClO_3$, enthalten ist.

Fock[3]) eliminiert möglichst den Einfluſs der elektrolytischen Dissociation, indem er durch Zusatz eines grofsen Überschusses von einem gleichionigen Salze Lösungen von nahezu gleicher Gesamtkonzentration benutzt, in denen, falls es sich um gleich stark dissociierte Elektrolyten handelt, der von jedem gespaltene Anteil konstant bleibt. Es zeigt sich in diesen Fällen meistens Proportionalität zwischen der Konzentration in Lösung (c_1 in Normalität) und im Mischkrystall (x in Molekülprozenten). Als Beispiel sei ein bei 25° durchgeführter Versuch mit Thalliumnitrat angeführt; die Lösung enthielt die zum Aufrechterhalten der Gesamtkonzentration notwendige Menge Kaliumnitrat (c_2 in Normalität):

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 577; 9, 137. — [2]) Ibid. 8, 516. — [3]) Berl. Ber. 28, 408, 2734; 31, 130, 506; Zeitschr. f. Kryst. 28, 337.

Digitized by Google

c_1	c_2	$c_1 + c_2$	x_1	$\frac{c_1}{x_1}$
0,0089	3,2515	3,2604	0,08	0,111
0,0231	3,2851	3,3082	0,2	0,116
0,0663	3,2981	3,3644	0,57	0,116
0,1869	3,2944	3,4813	1,78	0,105
0,239	3,1724	3,4114	2,19	0,109
0,3238	3,2658	3,5896	2,77	0,117

Hier, wie in den meisten anderen Fällen, wird demnach auf einfache Molekulargröfse im Mischkrystall geschlossen.

2. Krystallinische Mischungen von Nichtelektrolyten.

Auf diesem Gebiete treten uns einerseits die glänzendsten Bestätigungen der Auffassung von der „festen Lösung“ entgegen, wie sie speciell von van Bylert, Beckmann und Brunni dargethan wurden, anderseits ein auffallendes Verhalten, speciell von Küster betont. Das Beobachtungsmaterial reicht nicht aus, um beide Kategorieen mit Sicherheit zu charakterisieren; im ersten Falle scheint, z. B. wenigstens bei Jod und festem Benzol, jede Beziehung in Krystallform ausgeschlossen, während im letzteren, z. B. bei Hexachlor- und Pentachlorbromketopentan (C_5Cl_6O und C_5Cl_5BrO), an eine weitgehende Isomorphie zu denken ist; wir wollen also vorderhand resp. „krystallinische feste Lösung“ und „isomorphe Mischung“ getrennt behandeln.

Die krystallinischen festen Lösungen. Die beiden bis dahin bestuntersuchten Fälle, Jod in Benzol und Thiophen in Benzol[1]), seien hier besprochen. In beiden Fällen zeigte sich das auskrystallisierende Benzol resp. jod- oder thiophenhaltig und eine quantitative Bestimmung ergab Proportionalität zwischen Konzentration in fester Lösung und Flüssigkeit:

Jod in Benzol:

Flüssigkeit	3,39 Proz.	2,587 Proz.	0,945 Proz.
Feste Lösung	1,279 „	0,925 „	0,317 „
Verhältnis	0,377 „	0,358 „	0,336 „

Im Mittel 0,357 Proz.

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. Beckmann und Stock, l. c. 17, 120; 22, 609. Siehe weiter Küster, l. c. 17, 364. Würffel, Inaug.-Diss., Marburg 1896. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung in krystallinischen Substanzen.

Digitized by Google

Beim Thiophen variierte dies Verhältnis nur von 0,396 bis 0,379 mit dem höchsten Zwischenwert von 0,449 (im Mittel 0,414) bei Lösungen, die resp. 1,16 bis 15,91 Proz. Thiophen enthielten.

Aus dieser Proportionalität kann nach S. 66 geschlossen werden, dafs Jod und Thiophen im festen und flüssigen Benzol dieselbe Molekulargröfse aufweisen, also den resp. Molekularformeln J_2 und C_4H_4S entsprechen.

Damit ist gleichzeitig die Möglichkeit einer weiteren quantitativen Prüfung der S. 63 angeführten Betrachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung gegeben. Schon dort stellte sich heraus, dafs Mitkrystallisieren die normale Gefrierpunktserniedrigung $T_1 T_2$ (Fig. 11, S. 63), zu $T_1 T_3$ vermindert. Die quantitative Beziehung ergiebt die Figur, indem:

$$T_1 T_3 : T_1 T_2 = cB_3 : cB_2 = cd : cB = cB - dB : cB,$$

wo cB und dB die Tensionserniedrigungen sind, welche resp. die Flüssigkeit und der feste Körper erleiden. Dieselben sind, bei gleicher Molekulargröfse der gelösten Substanz, deren Konzentration proportional. Also:

$$T_1 T_3 = T_1 T_2 \left(1 - \frac{dB}{cB}\right) = 0{,}643\, T_1 T_2 \text{ und } 0{,}551\, T_1 T_2,$$

für resp. Jod und Thiophen.

Die Molekularerniedrigung würde also für Jod und Thiophen resp. 0,643 und 0,551 des Normalwertes 50 betragen. Sie ergab sich:

	In 100 g (p)	Erniedrigung (t)	Mol. Ern. $= \frac{t}{p} M$
Jod ($M = 254$)	0,914	0,129	36 statt 32
„	2,24	0,313	35
„	4,27	0,601	36
Thiophen ($M = 84$) . .	0,51	0,192	31 statt 28
„ . .	1,12	0,422	31
„ . .	2,16	0,812	31
„ . .	3,25	1,213	31

Dieselbe Bestätigung ergab sich bei Brunnis[1]) Untersuchung von Jodoform in Bromoform gelöst. Auch hier krystallisierte Jodoform mit aus und das konstante Teilungsverhältnis (0,35—0,37)

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] 7, 166.

Digitized by Google

erlaubte die Schlufsfolgerung, dafs festes Jodoform wie in flüssiger Lösung, also als HCJ_3 auftritt. Die molekulare Depression ergab sich als 0,66 vom Normalwert, während 0,65 — 0,63 zu erwarten ist.

Die isomorphen Mischungen. Gegenüber diesem, in jeder Hinsicht befriedigenden Ergebnisse steht die speciell von Küster[1]) hervorgehobene Thatsache, dafs isomorphe Mischungen in Bezug auf den Schmelzpunkt sich bisweilen ganz anders verhalten und einen Schmelzpunkt aufweisen, der sich aus der einfachen Mischungsregel:

$$S = a S_1 + (1 - a) S_2$$

berechnen läfst, wo S_1 der eine, S_2 der andere Schmelzpunkt, a und $1 - a$ die resp. Mengen des einen und des anderen Bestandteils, in Molekülen berechnet. Als Beispiel sei das Resultat mit Hexachlor- und Pentachlorbromketopentan angeführt:

Moleküle		Schmelzp.	S ber.
C_5Cl_6O (a)	C_5Cl_5BrO ($1 - a$)		
1	0	87,5 (S_1)	—
0,9471	0,0529	87,99	88,04
0,9135	0,0865	88,3	88,38
0,8571	0,1429	88,8	88,96
0,8253	0,1747	89,11	89,28
0,7468	0,2532	89,85	90,09
0,7005	0,2995	90,3	90,55
0,5774	0,4226	91,61	91,81
0,4109	0,5891	93,27	93,51
0,2867	0,7133	94,59	94,78
0,1791	0,8209	95,74	95,88
0,0955	0,9045	96,67	96,74
0,02	0,98	97,49	97,5
0	1	97,71 (S_2)	—

Dasselbe Verhalten wurde bei mehreren Paaren einander immer sehr verwandter Körper wiedergefunden. Jedoch zeigen sich Abweichungen[2]), die mit der Schmelzpunktsdifferenz beider Körper zunehmen, und die abnormal hohe Depression, die bei grofser Schmelzpunktsdifferenz im höchst schmelzenden Körper zu er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 601; 8, 577. — [2]) Garelli, Gazz. chim. ital. 1894, 11, 263.

Digitized by Google

warten wäre, tritt z. B. bei Carbazol und Phenanthren nicht ein. Andererseits geht die charakteristische Schmelzpunktssteigung, die Küster beobachtete, bei β-Naphtol in Naphtalin, z. B. mit Ausscheidung einer an β-Naphtol reicheren Mischung gepaart[1]), was den Gesetzen der festen Lösungen entspricht. Vorderhand ist durchaus noch nicht ausgeschlossen, dafs auch Küsters Körperpaare sich denselben unterordnen.

3. Amorphe feste Lösungen.

Die amorphen festen Lösungen waren wohl zunächst die geeigneten Versuchsobjekte auf diesem Gebiete. Von Küster[2]) wurde eine Untersuchung über die Verteilung von Äther zwischen Wasser und Kautschuk durchgeführt, und er konnte mit grofser Wahrscheinlichkeit aus dem Teilungsverhältnisse schliefsen, dafs Äther in Kautschuk, verdünnt, mit dem einfachen Molekulargewicht auftritt, bei gröfseren Konzentrationen dagegen mit dem doppelten.

Beeinträchtigt wird aber die Wahl durch die Fähigkeit, gerade amorpher Körper, Substanzen in ganz anderer Weise festzulegen, als in Form von Mischung oder Lösung. Die Aufnahme z. B. von Gasen und gelösten Körpern durch Tierkohle[3]), von Farbstoffen durch Fasern[4]) u. s. w. sind wohl mehr als Oberflächenäufserungen zu betrachten.

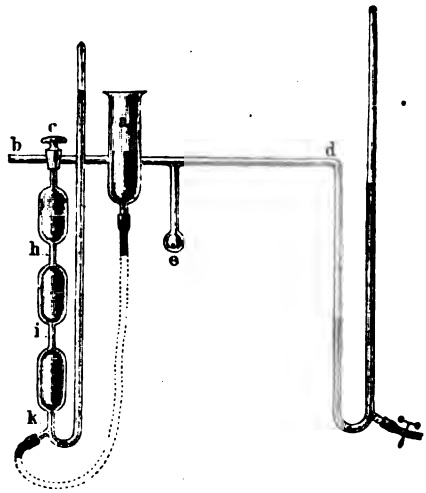
Die einfachste hierher gehörige Kombination sei schliefslich zur detaillierten Mitteilung gewählt und zwar der sog. Palladiumwasserstoff[5]). Was in dieser Untersuchung für unseren Zweck wesentlich ist, bezieht sich auf die Änderung der vom Palladium bei gegebener Temperatur aufgenommenen Wasserstoffmenge mit dem Druck, also mit der Konzentration, sowie auf die Konzentration der dabei gebildeten Wasserstoffpalladiumlösung. Der Apparat (Fig. 12) erlaubte also eine gegebene Menge Palladium

[1]) Brunni, Accad. dei Lincei 1898 [2], p. 138. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 457. — [3]) Schmidt, l. c. 15, 56. — [4]) Witt, Färberzeitung, 1890/91, Nr. 1. Walker, Appleyard, Chem. Soc. Journ. 69, 1334. — [5]) Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 1. Siehe auch Shields, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1897/98, p. 169.

Digitized by Google

in *e* bei gegebener Temperatur mit Wasserstoff in Berührung zu bringen, dessen Druck am Manometer rechts abgelesen werden kann, während die aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmt wird durch Ermittelung der anfangs vorhandenen Menge und vom Reste; beides ermöglicht der bekannte Inhalt der Apparatenteile (wozu Marken bei *h*, *i* und *k*), deren Temperatur und des Druckes.

Fig. 12.



Wie schon aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille bekannt war, steigt zunächst die aufgenommene Wasserstoffmenge mit dem Druck, während dann bei zunehmender Absorption der Druck nahezu konstant bleibt, was die Vermutung einer sich bildenden Verbindung nahe legt. Es seien die bei 150° erhaltenen Daten hier angeführt; zunächst der Druck (P) in Millimetern, dann die dabei von einem Palladiumatom aufgenommenen Wasserstoffatome (H), schliefslich das Verhältnis zwischen der Zunahme von Druck (ΔP) und absorbierter Menge (ΔH):

Druck (P)	Absorptionsbetrag (H)	$\Delta P : \Delta H$
26,2 mm	0,0097	—
82,8 „	0,0163	8 576
165,4 „	0,023	12 328
393,7 „	0,0387	14 541
622.6 „	0,06	10 746
757,3 „	0,083	5 857
836,6 „	0,122	2 033
858,5 „	0,152	730
875,5 „	0,219	254
876,3 „	0,253	24
901,7 „	0,351	259
927,6 „	0,409	446
1012,1 „	0,443	2 485
1211,8 „	0,477	5 874
1300,6 „	0,488	8 073

Digitized by Google

Die Vermutung des Auftretens einer Verbindung bei den Versuchen von Troost und Hautefeuille wurde noch dadurch verstärkt, dafs bei der von ihnen benutzten Temperatur die im Intervall des nahezu konstanten Druckes im Maximum aufgenommene Wasserstoffmenge der Formel Pd_2H entsprach. Aus den neuen, hier erörterten Versuchen ging jedoch hervor, dafs diese Menge keinem einfachen Atomverhältnisse entspricht und speciell, dafs dieselbe mit der Temperatur sich ändert.

Bei 10° entspricht die Zusammensetzung etwa $PdH_{0,6}$
„ 180° „ „ „ „ $PdH_{0,37}$

Die bei diesem Thatbestande mögliche Erklärung geht dahin, dafs beim konstanten Drucke im Palladium zwei feste Lösungen vorhanden sind, die sich zu einander wie zwei Flüssigkeitsschichten verhalten [1]). Eine ähnliche Erscheinung in Bezug auf den Druck würde sich z. B. zeigen, falls ungesättigter Ätherdampf in Berührung mit Wasser zusammengepreſst würde. Zunächst müfste der Druck unter zunehmender Aufnahme von Äther und Wasser ansteigen; dann bildet sich die zweite Schicht, bekanntlich sehr reich an Äther, feuchter Äther also, und von hieran bleibt der Druck konstant, während die neue Schicht sich auf Kosten der alten entwickelt. Ist letztere verschwunden, dann steigt der Druck wiederum an. Das Analogon zweier Schichten ist thatsächlich bei festen Lösungen und zwar bei isomorphen Mischungen gefunden [2]). Berylliumsulfat und -seleniat z. B. mischen sich nicht isomorph in allen Verhältnissen, sondern zwischen S:Se = 7,33 : 1 und S:Se = 4:1 besteht eine Lücke; somit wird eine Lösung, die z. B. S : Se im Verhältnis 5 : 1 enthält, zwei isomorphe Mischungen beim Krystallisieren ausscheiden, eine tetragonale (7,33 : 1) und eine rhombische (4 : 1).

Beim weiteren Verfolgen des Palladiumwasserstoffs als fester Lösung mit Rücksicht auf die Molekularbeschaffenheit des aufgenommenen Wasserstoffs haben nur zwei Teile der Beobachtungsreihe Wert, welche diesseits oder jenseits des Gebietes vom

[1]) Nach neuen Untersuchungen über den Stahl von v. Jüptner liegen Andeutungen einer ähnlichen Erscheinung vor, wobei es sich um Lösungen von Kohlenstoff in Eisen handelt. — [2]) Siehe auch Heft 1, S. 49.

Digitized by Google

konstanten Druck liegen und dann speciell ersterer, weil er sich auf geringe Wasserstoffkonzentration bezieht und so die Anwendbarkeit der für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze in Aussicht steht.

Nach früherem (S. 20) würde bei Proportionalität von Druck und Wasserstoffkonzentration im Palladium die Formel H_2 für das gelöste Gas wahrscheinlich sein. Unter Berücksichtigung der Dichte von Palladiumwasserstoff wurde folgendes erhalten:

Druck in mm (p)	Cc. Pd. worin 2 mg H (v)	pv	$v\sqrt{p}$
26,2	3,084	80,8	15,8
82,8	1,827	151,3	16,6
165,4	1,299	214,8	16,6
393,7	0,771	303,5	15,3

Es zeigt sich, dafs die Konzentration $\left(\frac{1}{v}\right)$ dem Druck nicht proportional ist, denn $\frac{p}{c} = pv$ ($v =$ Cc. Pd, worin 2 mg H) ändert sich von 80,8 zu 303,5. Auffallend konstant dagegen ist $v\sqrt{p}$, wie die vierte Kolumne zeigt. Dies entspricht einer Proportionalität zwischen Druck und Konzentrationsquadrat und macht, nach früherem, wahrscheinlich, dafs der Wasserstoff nicht als H_2, sondern als H gelöst enthalten ist, also immer als Hauptresultat, dafs der feste Zustand nicht in hochmolekularer Konstitution seine Ursache hat.

II. Der Molekularbau.

(Isomerie, Tautomerie.)

Während es sich im vorigen um Bestimmung der Molekulargröfse handelte, kommt es jetzt auf den inneren Bau dieses Moleküls an. Die Notwendigkeit des Eingehens auf diesen Gegenstand war mit der Thatsache der Isomerie gegeben. Vom Augenblick an, dafs Körper von gleicher Molekulargröfse und quantitativer Zusammensetzung mit verschiedenen Eigenschaften existieren, wie Äthyl- und Dimethylamin, welche bekanntlich beide

Digitized by Google

C_2H_7N entsprechen, liegt die Möglichkeit einer verschiedenen Gruppierung als Erklärungsversuch auf der Hand. Eben aus diesem Grunde hat sich die Entwickelung dieser, den Molekularbau umfassenden Lehre auf dem Gebiete der organischen Chemie vollzogen; Isomerieerscheinungen auf anorganischem Gebiete, wie beim Ammoniumphosphit und Hydroxylaminhypophosphit, beide PO_3NH_6, gehören zu den Seltenheiten[1]).

Bei den jetzt zu besprechenden Methoden zur Ermittelung des Molekularbaues dient demnach die Molekularformel, welche also Art und Zahl der im Molekül vorhandenen Atome angiebt, zum Ausgange. Dieselbe wird bekanntlich aus der qualitativen, quantitativen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach S. 6 erhalten

Die durch das Vorhandensein von Isomerie notwendige nähere Angabe über den Molekularbau bezog sich bekannlich zunächst auf den Zusammenhang der betreffenden Atome, dessen Darlegung Aufgabe der Konstitutions- oder Strukturbestimmung ist. Als dann das auf diesem Wege erhaltene sich unzureichend erwies, entwickelten sich die weiter ins Detail gehenden Auffassungen über die relative Lage der Atome als Aufgabe der Konfigurationslehre und Stereochemie. Beide seien hier getrennt erörtert, und im Anschlufs dabei ein drittes Kapitel über die höchst eigentümliche Erscheinung der sogen. Tautomerie.

§. 1. Die Konstitutionsbestimmung.

Die Konstitutionsbestimmung oder Strukturlehre zielt also auf den näheren Zusammenhang, die sogen. Bindungsweise der verschiedenen Atome hin. Sie stellt dabei vorderhand das Molekül als bewegungslos dar und entspricht also höchstens der Sachlage beim absoluten Nullpunkt.

Von den betreffenden Methoden, welche diese Bestimmung der Bindungsweise erlauben, sind von specieller Bedeutung:

---

[1]) Sabanejeff, Berl. Ber. 30, 285. Siehe auch die umfassenden Untersuchungen von Werner über Metallammoniakderivate (Zeitschr. f. anorg. Chemie); ferner Kurnakow, ibid. 1898, S. 207.

Digitized by Google

A. Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz der verbundenen Elemente.

B. Konstitutionsbestimmung auf Grund von Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen von bekannter Strukturformel.

Es sei hinzugefügt, dafs viele Konstitutionsbestimmungen sich auf Analogieschlüsse, also auf Beziehungen zwischen physikalischen oder chemischen Eigenschaften und Konstitution gründen. Dieselben finden jedoch bei der gewählten Einteilung in Heft 3 ihren naturgemäfsen Platz.

A. Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz von den gebundenen Elementen.

Der Valenzbegriff, auf den diese Methode sich gründet, sei zunächst ganz kurz in seiner Entstehung und Tragweite erörtert. Geeignet ist es dann, zunächst einen Blick auf die binären Wasserstoffverbindungen von bekannter Molekulargröfse zu werfen, in denen vom zweiten Elemente nur ein einziges Atom pro Molekül vorhanden ist, wie:

CH_4, NH_3, OH_2, ClH, SiH_4, PH_3, SH_2, JH u. s. w.

Es zeigt sich dann, dafs nie neben einem Wasserstoffatom mehr als ein Atom eines zweiten Elementes vorhanden ist. Diese Thatsache wird auf die Annahme zurückgeführt, dafs Wasserstoff nur eine einzige Gelegenheit zum Binden, nur eine Valenz hat, welche dann bildlich durch einen Strich:

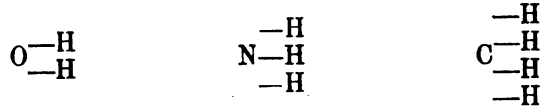
H—

dargestellt wird. Unter Annahme, dafs diese Gelegenheiten zur Bindung beim Zustandekommen des Moleküls gegenseitig benutzt und ausgenutzt werden, ergiebt sich dann für die Elemente, welche mit Wasserstoff nach dem Symbol

XH (ClH), also X—H (Cl—H)

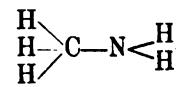
zusammentreten, wie Chlor, Brom, Jod u. s. w., dafs dieselben, wie Wasserstoff, nur eine Valenz haben, resp. monovalent sind. Sie können dann, wie Wasserstoff, zur Bestimmung der Valenzzahl benutzt werden. Die Elemente, welche sich nach den resp. Schemata:

Digitized by Google



binden, sind dann resp. bi-, tri- und quadrivalent.

So einfach die Grundauffassung der Valenzlehre sich gestaltet, so verwickelt ist die weitere Ausführung, indem z. B. feststeht, daſs Elemente, wie Eisen, nicht immer mit derselben Valenz auftreten, jedoch, je nachdem es sich um die sogen. Ferro- oder Ferriverbindungen handelt, bi- oder trivalent sind. Die Valenzlehre würde also zur Konstitutionsbestimmung eine recht unzuverlässige Grundlage sein, falls nicht gerade auf dem Gebiete, auf dem jene Bestimmung die Hauptrolle spielt, nämlich bei den Kohlenstoffverbindungen, die hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente einen konstanten Valenzwert beibehielten. Der Wasserstoff scheint nur monovalent auftreten zu können, Sauerstoff fast nur bivalent, Kohlenstoff quadrivalent und so ist diese im Grunde genommen etwas empirische Methode in der Praxis der Konstitutionsbestimmung von höchster Bedeutung und führt häufig ohne weiteres zum Ziel. Eine Verbindung, mit z. B. der Molekularformel CH_5N, kann, unter Berücksichtigung der resp. Quadri-, Tri- und Monovalenz von Kohlen-, Stick- und Wasserstoff nur die folgende Konstitution besitzen:



In anderen Fällen, wie beim Chloral, C_2Cl_3OH, liegen mehrere Möglichkeiten vor, die dann übersichtlich zusammengestellt werden können, indem die mehrvalenten von den monovalenten Elementen getrennt werden, also:

$$(C_2O)Cl_3H$$

und jetzt berechnet wird, durch wieviele Bindungen das aus mehrvalenten Elementen bestehende Skelett zusammengehalten wird. Dabei entspricht jede Bindung der gegenseitigen Benutzung zweier Valenzen, also:

Digitized by Google

Sämmtliche Valenzen in C_2O 10
In Abzug für Bindung an Cl_3H . . . 4

Rest . . . . 6, also 3 Bindungen.

Für C_2O ergeben sich dann die Möglichkeiten:

1. $C{=}C{-}O$, 2. $C{-}C{=}O$ und 3. $\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C{-}C}$

woran jetzt noch das Wasserstoffatom und die drei Chloratome zu binden sind:

1a) $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}O{-}Cl$, 1b) $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\underset{H}{|}}{C}{-}O{-}Cl$, 1c) $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}OH$

2a) $\begin{matrix}Cl\diagdown\\Cl{-}\\H\diagup\end{matrix}\!\!>\!C{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}O$ 2b) $\begin{matrix}Cl\diagdown\\Cl{-}\\Cl\diagup\end{matrix}\!\!>\!C{-}\underset{H}{C}{=}O$

3) $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C{-}C}\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

Die Wahl zwischen den sechs also möglichen Formeln ist dann aus anderen Gründen zu treffen.

So einfach auch diese Methode in ihrer Anwendung und so überaus wertvoll sie in denjenigen Fällen ist, wo, wie oben, die Valenz der verbundenen Elemente kaum einem Zweifel unterliegt, so sei doch betont, daſs sie durch Unsicherheit in der Valenz bei der Anwendung eingeschränkt wird und dann durch später zu erwähnende Methoden ersetzt oder unterstützt werden kann, die dann öfters ihre wissenschaftliche Überlegenheit in der Klärung des Valenzbegriffes zeigen.

B. Konstitutionsbestimmung auf Grund von Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen von bekannter Strukturformel.

Um auch in diesem Falle bei einem bestimmten Beispiel anzuknüpfen, sei die Konstitution und die Isomerie bei Methylsenföl und Rhodanmethyl erörtert. Beide Verbindungen haben bekanntlich dieselbe Molekularformel C_2H_3NS und es waren

Digitized by Google

eben die Bildungs- und Umwandlungsverhältnisse, welche Hofmann[1]) zur Wahl der geeigneten Konstitutionsformeln führten.

Die Bildung des Methylsenföls findet u. a., ausgehend von Methylamin (H_3CNH_2) und Kohlenstoffsulfochlorid (Cl_2CS), unter Salzsäureabspaltung statt:

$$H_3CNH_2 + Cl_2CS = 2ClH + C_2H_3NS \text{ (Methylsenföl).}$$

Die Umwandlung führt z. B. unter Einfluſs von Wasserstoff (Natriumamalgam und Alkohol) zur Spaltung in Methylamin und Methylensulfid (H_2CS):

$$C_2H_3NS \text{ (Methylsenföl)} + 2H_2 = H_3CNH_2 + H_2CS.$$

Handelt es sich um Rhodanmethyl, so kann zur Bildung u. a. Methylsulfid (H_3CSCH_3) und Bromcyan (BrCN) angewendet werden. Rhodanmethyl entsteht dann nach der Gleichung:

$$H_3CSCH_3 + BrCN = H_3CBr + C_2H_3NS \text{ (Rhodanmethyl).}$$

Die Umwandlung führt, z. B. unter Einfluſs von Wasserstoff, zur Spaltung in Methylmerkaptan (H_3CSH) und Cyanwasserstoff (HCN):

$$C_2H_3NS \text{ (Rhodanmethyl)} + H_2 = H_3CSH + HCN.$$

Sämtliche Bildungen und Umwandlungen führen zu einem gemeinsamen Merkmal für die Konstitution beider Isomeren, und zwar zum Vorhandensein einer Methylgruppe (CH_3), welche regelmäſsig, sowohl in den zur Darstellung notwendigen Körpern, als in den Spaltungsprodukten enthalten ist. Für beide läſst sich also die Zusammensetzung weiter auflösen zu:

$$(H_3C)CNS.$$

Die Verschiedenheit ist nun auf Grund der erwähnten Reaktionen einfach dadurch zu deuten, daſs beim Methylsenföl die Methylgruppe sowohl bei dem zur Darstellung notwendigen Körper als bei dem Spaltungsprodukt an Stickstoff gebunden auftritt; beim Rhodanmethyl dagegen gebunden an Schwefel, was durch die folgende Wahl der Konstitutionsformeln erläutert wird:

H_3CNCS (Methylsenföl), H_3CSCN (Rhodanmethyl).

---

[1]) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, S. 699.

Digitized by Google

Folgende Schemata entsprechen dann den obigen Reaktionsgleichungen:

Für Methylsenföl:

$$H_3CN\boxed{H_2 + Cl_2}CS \quad \text{und} \quad H_3CN\boxed{CS + H_2}H_2.$$

Für Rhodanmethyl:

$$H_3CS\boxed{CH_3 + Br}CN \quad \text{und} \quad H_3CS\boxed{CN + H}H.$$

Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, dafs bei dieser Wahl, auf Grund der leicht zu deutenden Bildungs- oder Umwandlungsweise, etwas über den Vorgang der Reaktionen vorausgesetzt wird, nämlich, dafs ein Molekül bei der betreffenden Reaktion möglichst wenig geändert wird. Um dasselbe durch ein Beispiel zu erläutern, sei bemerkt, dafs die Bildung von Cyanwasserstoff selbstverständlich auch bei der Konstitution H_3CNCS denkbar ist und zwar nach dem Schema:

$$H_3C\boxed{\begin{matrix}N & C\\ H & H\end{matrix}}S.$$

Dann tritt jedoch im ursprünglichen Molekül H_3CNCS eine doppelte Bruchstelle auf, bei Bildung aus H_3CSCN nur eine einzige, wie folgende Symbole andeuten:

$$H_3C \mid NC \mid S \quad \text{und} \quad H_3CS \mid CN.$$

Intramolekulare Atomumlagerungen. Sehr wesentlich wird, mit Rücksicht auf diese Annahme bezüglich des Reaktionsmechanismus, die Frage, ob die Thatsachen derselben immer entsprechen. Zunächst ist dann zwischen anorganischen und organischen, d. h. Kohlenstoffverbindungen zu unterscheiden. Bei den ersteren, welche die Erscheinung der Isomerie nicht oder nur ausnahmsweise zeigen, ist das Produkt unabhängig von der ursprünglichen Beschaffenheit der zusammentretenden Bestandteile, Baryumsulfat ($BaSO_4$) z. B. aus Oxyd (BaO) und Schwefelsäureanhydrid (SO_3) ist identisch mit dem aus Superoxyd (BaO_2) und schwefliger Säure (SO_2) hergestellten; hier fehlt also die eigentümliche Starrheit, welche dem Produkte die Merkmale seines Ursprunges aufzwingt, fast ganz. Bei den organischen Verbindungen

Digitized by Google

ist aber bekanntlich, dem Auftreten der Isomerieerscheinung entsprechend, das Gegenteil der Fall. Und dafs diese Starrheit hier durchweg so weit geht, dafs bei Umwandlung nur der kleinst notwendige Zerfall erfolgt, wie oben beim Senföl ausführlich erörtert wurde, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs die auf dieser Annahme beruhenden, auf verschiedenen Wegen geführten Konstitutionsbestimmungen dasselbe Resultat ergeben: beim Methylsenföl z. B. führte die Annahme bei Bildung und Umwandlung zum gleichen Schlufs und mehrere andere, im obigen nicht erwähnte Bildungs- und Umwandlungsweisen bestätigen ihn. Zu betonen ist dabei jedoch, dafs es Fälle giebt, wo eine derartige Übereinstimmung fehlt.

In erster Linie sei diesbezüglich ein Fall erwähnt, der anfangs schwer zu deuten, nachher eine völlige Aufklärung fand und so die Aussicht eröffnet, dafs auch andere, bis dahin bestehende Unsicherheiten aus dem Wege zu räumen sind. Es handelt sich um Rhodanallyl, $NCS(C_3H_5)$. Die allgemein anwendbare Methode zur Darstellung derartiger Rhodanate, bei der Rhodankalium (NCSK) mit dem Jodid des betreffenden einzuführenden Radikals, hier Allyl (C_3H_5), behandelt wird, führte zwar nach der Gleichung:

$$NCSK + JC_3H_5 = NCS(C_3H_5)$$

zu einem Körper von der gewünschten Zusammensetzung. Derselbe stellte sich jedoch als Allylsenföl, $SCN(C_3H_5)$, statt Rhodanallyl, $NCS(C_3H_5)$, heraus. Die Erklärung wurde gebracht, als sich zeigte, dafs dies Produkt Resultat einer sekundären Umwandlung war, welche die etwas hohe Reaktionstemperatur von gegen 100° herbeigeführt hatte. In der Kälte entsteht thatsächlich das zu erwartende Rhodanmethyl; dasselbe besitzt aber die Fähigkeit, sich beim Erwärmen, wie man es nennt, „umzulagern", d. h. sich in das isomere Senföl zu verwandeln. Zwei Thatsachen sind also hiermit gleichzeitig festgestellt und zwar, dafs einer sogenannten „intermolekularen Atomumlagerung" eine zuverlässige Konstitutionsbestimmung nach der in Rede stehenden Methode im Wege stehen kann, und zweitens, dafs hohe Tempe-

Digitized by Google

raturen zur Vermeidung derartiger sekundärer Vorgänge bei Konstitutionsbestimmung möglichst auszuschliefsen sind.

Bis dahin ist es jedoch nicht in allen Fällen gelungen, diese sog. „verrückte Reaktionen“ zu zerlegen und so den primären Vorgang, auf den es ankommt, mit Sicherheit zu erkennen. Das Pinakon z. B., dem die Konstitutionsformel

$$(H_3C)_2COHCOH(CH_3)_2$$

zu geben ist, verwandelt sich bei einfachem Wasseraustritt nach:

$$C_6H_{14}O_2 - H_2O = C_6H_{12}O$$

in sog. Pinakolin, das dementsprechend von Friedel als

$$(H_3C)_2C\underset{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}{-}C(CH_3)_2$$

aufgefafst wurde[1]). Als jedoch Butlerow denselben Körper aus Trimethylacetylchlorid, $(H_3C)_3COCl$, und Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ erhielt, wurde die Formel

$$(H_3C)_3CCOCH_3$$

ebenso wahrscheinlich, entsprechend der Bildungsgleichung:

$$2(H_3C)_3CCOCl + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2(H_3C)_3CCOCH_3.$$

In einer der beiden Reaktionen mufs sich also eine Methylgruppe extra losgelöst und verschoben haben und bis jetzt steht dahin, ob irgend ein nachträglicher Vorgang hier mit ins Spiel kam oder ob die betreffende Verschiebung während der Reaktion stattfand.

Für die Praxis der Konstitutionsbestimmung geht hieraus hervor, dafs eine auf einem einzigen Wege ermittelte Formel eine Unsicherheit bietet, die jedoch bei der Seltenheit derartiger Umlagerungen eine geringe wird, sobald auf zwei Wegen in Bezug auf Konstitution dasselbe Resultat erhalten wird. Speciell bindend wird das Ergebnis, falls es sich das eine Mal um Bildung, das andere Mal um Umwandlung handelt, da dann die Möglichkeit eines gleichen nachträglichen Vorganges, der das Reaktionsresultat beeinflufst, ausgeschlossen ist. So wurde auch die Ent-

[1]) Siehe u. A. Pomeranz, Wien. Akad. Ber. 1897, 106, 579.

Digitized by Google

scheidung im obigen Falle, beim Pinakolin, geführt und seine Spaltung bei Oxydation unter Auftreten der Trimethylessigsäure, $(H_3C)_3CCO_2H$, neben Ameisensäure:

$$C_6H_{12}O + 3O = (H_3C)_3CCO_2H + H_2CO_2$$

machte die Formel

$$(H_3C)_3CCOCH_3$$

zu der seitdem angenommenen.

Noch bindender wird der Schluſs, falls die Existenz der anderen Isomere die Wahl einer zweiten Formel ausschlieſst und also im erwähnten Falle auch der Körper

$$(H_3C)_2\underset{\diagdown\diagup \atop O}{C—C}(CH_3)_2$$

bekannt wäre und sich von Pinakolin verschieden zeigte. Das S. 78 erwähnte Beispiel von Methylsenföl und Rhodanmethyl bietet also die gröſstmögliche Garantie, indem Bildung und Umwandlung dieselbe Formel bestätigen und die andere Konstitutionsformel auf eine thatsächlich gefundene isomere Verbindung in Bildungs- und Umwandlungsweise paſst.

§. 2. Die Konfigurationsbestimmung.
(Stereochemie.)

Während die Konstitutionsbestimmung oder Strukturlehre sich darauf beschränkte, die innere Beziehung resp. Bindung der Atome im Molekül festzulegen, stellt sich die Konfigurationsbestimmung den höheren Zweck, die relative Lage der betreffenden Atome, also den Bau des Moleküls im wörtlichen Sinne zu erkennen.

Wir wollen zunächst die hier angewandten Methoden besprechen und dann der Stereochemie, die sich unter deren Anwendung entwickelte, ein gesondertes Kapitel widmen.

Die zwei wesentlichen Methoden sind folgende:

A. Konfigurationsbestimmung auf Grund der Anzahl von isomeren Derivaten.

B. Bestimmung der räumlichen Entfernung im Molekül.

Digitized by Google

Speciell die erste Methode hat zu wertvollen Resultaten geführt; die zweite ist vorderhand mehr des inneren wissenschaftlichen Wertes wegen von Bedeutung.

A. Konfigurationsbestimmung auf Grund der Zahl von isomeren Derivaten.

Die grofse Tragweite des jetzt vorzuführenden Principes zeigt sich am besten an bestimmten Beispielen, wobei wir gerade Fälle wählen, welche die fundamentale Bedeutung der betreffenden Methode zeigen. Dieselben beziehen sich auf die Konstitution der Benzolderivate und auf die Stereochemie.

1. Konstitution des Benzols[1]).

Von der für Benzol festgestellten Molekularformel C_6H_6 geben bekanntlich eine grofse Anzahl Strukturformeln einen in Bezug auf die Anforderungen der Valenzlehre gleich wahrscheinlichen Ausdruck. Bekanntlich sind denn auch von Benzol mehrere Isomere, z. B. das Dipropargyl, dargestellt.

Die Wahl wurde von Kekulé auf Grund der Zahl von isomeren Derivaten getroffen, und zwar waren die beiden Thatsachen mafsgebend, dafs die Monosubstituten C_6H_5X, wie Phenol, $C_6H_5(OH)$, nur in einer Form, die Bisubstituten C_6H_4XY, wie Oxybenzoësäure, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, in drei isomeren Formen auftreten. Wir wollen zur näheren Entscheidung die Thatsache hinzuziehen, dafs Benzolsubstitute nicht in entgegengesetzt aktive Isomere spaltbar sind[2]).

Kekulé stützte sich bei Aufstellung seiner Sätze empirisch auf das vorliegende Thatsachenmaterial. Ladenburg[3]) gab seitdem den strengen Beweis, der hier wiederholt sei.

a) Benzol giebt nur ein einziges Monosubstitut. Unterscheiden wir die sechs Wasserstoffatome in folgender Weise:

---

[1]) Marckwald, Die Benzoltheorie 1897. Vaubel, Der Benzolkern 1898. — [2]) van't Hoff, Atomlagerung im Raume, 2. Aufl., S. 92. — [3]) Theorie der aromatischen Verbindungen 1876.

Digitized by Google

$$C_6 H_a H_b H_c H_d H_e H_f$$

und denken wir uns das Phenol $C_6 H_5 (OH)$ als:

$$C_6 (OH)_a H_b H_c H_d H_e H_f.$$

Aus Phenol läfst sich eine Benzoësäure, $C_6 H_5 (CO_2 H)$, erhalten, durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor (mit PCl_5), des Chlors durch Methyl (mit JCH_3 und Na), des Methyls durch Carboxyl, d. i. $CO_2 H$ (vermittelst Oxydation), welche Benzoësäure dann ebenfalls $CO_2 H$ in der *a*-Stellung hat. Die drei mit dieser Säure erhaltenen Oxybenzoësäuren $C_6 H_4 (OH) CO_2 H$, also die Salicylsäure, die Meta- und Paraoxybenzoësäure haben dann ihrer Verschiedenheit wegen die OH-Gruppen an Stelle von verschiedenen Wasserstoffatomen und nicht in *a*, also z. B. in *b*, *c*, und *d*, entsprechend:

$$C_6 (CO_2 H)_a (OH)_b H_{c-f}, \qquad C_6 (CO_2 H)_a H_b (OH)_c H_{d-f},$$
$$C_6 (CO_2 H)_a H_{b,c} (OH)_d H_{e,f}.$$

Wird nun durch Destillation der Kalksalze mit Kalk die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man die Phenole:

$$C_6 H_a (OH)_b H_{c-f}, \quad C_6 H_{a,b} (OH)_c H_{d-f}, \quad C_6 H_{a-c} (OH)_d H_{e,f},$$

die Ladenburg mit dem ersten, d. h. $C_6 (OH)_a H_{b-f}$, identisch fand.

Also führt im Benzol Substitution der resp. Wasserstoffatome *a* bis *d* zum selben Produkt, was symbolisch in folgender Weise dargestellt sei:

$$H_a = H_b = H_c = H_d \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In zweiter Linie stellt sich heraus, dafs in der Benzoësäure noch zwei Wasserstoffatome sind, deren Substitution zum selben Produkt führt.

Nehmen wir z. B. die Oxysäure $C_6 (CO_2 H)_a (OH)_b H_{c-f}$ und verwandeln wir das entsprechende Bromtoluol, $C_6 (CH_3)_a Br_b H_{c-f}$, in Nitrobromtoluol, $C_6 (CH_3)_a Br_b (NO_2) H_3$, so verwandelt sich dies durch Reduktion in ein Amidotoluol, $C_6 (CH_3)_a H_b (NH_2) H_3$, das durch Diazotieren und Behandeln mit Brom in $C_6 (CH_3)_a H_b Br H_3$ übergeführt wird, welches sich dann identisch zeigt mit dem Ausgangsprodukt. In Benzoësäure, $C_6 (CO_2 H)_a H_{b-f}$, ist dem-

Digitized by Google

nach ein Wasserstoffatom in identischer Stellung mit *b*, also entweder:

$$H_b = H_c, \quad H_b = H_d, \quad H_b = H_e \text{ oder } H_b = H_f.$$

Die ersten beiden Möglichkeiten fallen jedoch weg, weil die entsprechenden Oxysäuren, die OH in resp. *b*, *c* oder *d* haben, verschieden sind, also bleiben nur die Möglichkeiten:

$$H_b = H_e \text{ oder } H_b = H_f. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In dritter Linie ist nun aber neben H_b noch ein gleiches Wasserstoffatomenpaar in Benzoësäure, wie daraus hervorgeht, dafs die betreffende Oxybenzoësäure, $C_6(CO_2H)_a(OH)_bH_{e-f}$, eine Brombenzoësäure giebt, $C_6(CO_2H)_aBr_bH_{c-f}$, welche zu zwei isomeren Nitrobenzoësäuren, $C_6(CO_2H)_aBr_b(NO_2)H_3$, führt, deren Reduktion dieselbe Amidobenzoësäure, $C_6(CO_2H)_aH_b(NH_2)H_3$, giebt. Also (da wiederum $H_c = H_d$ wegen Verschiedenheit der entsprechenden Oxybenzoësäuren ausgeschlossen ist) entweder:

$$H_c = H_e, \quad H_c = H_f, \quad H_d = H_e, \quad H_d = H_f \text{ oder } H_e = H_f \quad (3)$$

Wird jetzt (2) mit (3) kombiniert unter Berücksichtigung, dafs Gleichheit von *b*, *c* und *d* ausgeschlossen und also z. B. die Kombination $H_b = H_e$ und $H_c = H_e$ in Benzoësäure unzulässig ist, so bleiben als Möglichkeiten nur:

$$H_b = H_e \text{ und } H_c = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$
$$H_b = H_e \text{ „ } H_d = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$H_b = H_e \text{ „ } H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$
$$H_b = H_f \text{ „ } H_c = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$
$$H_b = H_f \text{ „ } H_d = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$
$$H_b = H_f \text{ „ } H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Diese Wasserstoffatome haben dann im Benzol ebenfalls identische Stellung, wo ohnehin schon:

$$H_a = H_b = H_c = H_d \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und nun führt Kombination von (1) mit jeder der durch (4) bis (9) angegebenen Möglichkeiten zu:

$$H_a = H_b = H_c = H_d = H_e = H_f.$$

b) Die zweite Thatsache, also die Existenz von nur drei Bisubstituten, von Kekulé ebenfalls auf Grund der damals

Digitized by Google

bekannten Angaben geschlossen, ist im Vorangehenden als notwendige Konsequenz enthalten. Neben den drei verschiedenen Oxybenzoësäuren:

$$C_6(CO_2H)_a(OH)_bH_{c-f}, \quad C_6(CO_2H)_aH_b(OH)_cH_{d-f},$$
$$C_6(CO_2H)_aH_{b,c}(OH)_dH_{e,f}$$

wären noch zwei Isomere denkbar, welche die Hydroxylgruppe resp. an Stelle des Wasserstoffatoms H_e oder H_f hätten. Im obigen wurde jedoch auf die Notwendigkeit einer der sechs unter (4) bis (9) oben angegebenen Kombinationen geschlossen, was die zwei noch möglichen Isomeren hinfällig macht, indem eine der jetzt anzuführenden Gleichheiten in der Benzoësäure $C_6(CO_2H)_aH_{b-f}$ bestehen mufs:

$$H_b = H_e \text{ und } H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$
$$H_b = H_e \text{ „ } H_d = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$H_b = H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6, 9)$$
$$H_b = H_f \text{ und } H_c = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$
$$H_b = H_f \text{ „ } H_d = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

c) Die dritte Thatsache, also die Unspaltbarkeit der Benzolsubstitutionsprodukte in entgegengesetzt optisch-aktive Isomere, insoweit nicht die substituierenden Gruppen unsymmetrisch sind (was wenigstens für die Trisubstitute direkt erwiesen ist), verlangt, dafs auch in Verbindungen des Typus C_6 (*abcdef*), also etwa Pentasubstitute mit verschiedenen substituierenden Gruppen:

$$C_6HX_1X_2X_3X_4X_5$$

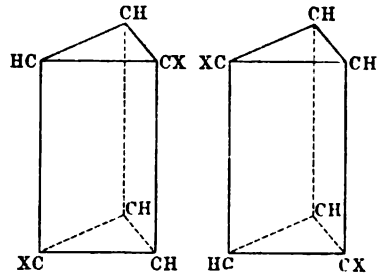
eine symmetrische Konstitution vorliegt, da eine unsymmetrische die Notwendigkeit eines nicht identischen Spiegelbildes mit sich bringt und so zwei Isomere zu erwarten wären, die nach späteren Erörterungen sich durch entgegengesetzte Drehung des polarisierten Lichtes, das ist durch sogen. optische Aktivität unterscheiden würden.

Dieser Thatsache wird nur Genüge geleistet, falls das Benzol eine Symmetrieebene besitzt, in der sämtliche Wasserstoffatome liegen, mit anderen Worten, sämtliche Wasserstoffatome sind in einer Ebene befindlich, in Bezug auf welche die Kohlenstoffatome symmetrisch angeordnet sind.

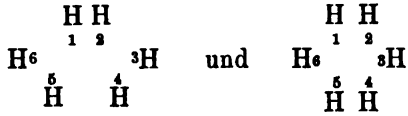
Digitized by Google

Die vorgeschlagenen räumlichen Gruppierungen der Wasserstoffatome sind also auszuschliefsen. Bei der Ladenburgschen Prismenformel z. B. würde schon in den Bisubstituten $C_6H_4X_2$ eine Spaltung in optischen Antipoden zu erwarten sein, indem die beiden Symbole in Fig. 13 nicht symmetrischen, also nicht identischen Spiegelbildern entsprechen; bei Annahme des regulären Oktaëders, mit den Wasserstoffatomen in den sechs Eckpunkten, kommt man in dieser Hinsicht etwas weiter; jedoch wäre auch dann in den Trisubstituten Spaltbarkeit zu erwarten.

Fig. 13.

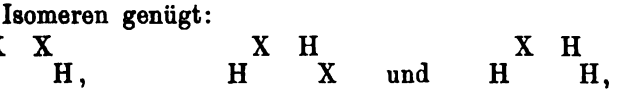


Wie die Wasserstoffatome in der Ebene angeordnet sind, ergiebt sich zum Teil aus dem ersten Princip, dafs nur ein einziges Monosubstitut besteht, wonach also sämtliche Wasserstoffatome einander entsprechend gelagert sein müssen. Zwei Möglichkeiten liegen dann nur vor:



Die zweite ist die Anordnung in den Eckpunkten des regelmäfsigen Sechsecks; die erste in denjenigen eines Sechsecks, das abwechselnd drei gröfsere (2 . 3, 4 . 5, 6 . 1) und drei kleinere (1 . 2, 3 . 4, 5 . 6) Kanten hat und sehr an Kekulés Symbol mit abwechselnder doppelter und einfacher Bindung erinnert.

Der zweite Satz, vom Vorhandensein dreier Bisubstitute $C_6H_4X_2$, erlaubt jetzt die Wahl, indem nur die zweite obige Möglichkeit, also das regelmäfsige Sechseck, dieser Anforderung von drei Isomeren genügt:

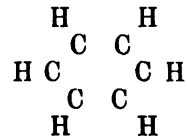


welche resp. als 1 . 2 .(ortho), 1 . 3 (meta) und 1 . 4 (para) unterschieden werden, während 1 . 5 = 1 . 3 und 1 . 6 = 1 . 2 ist. Beim

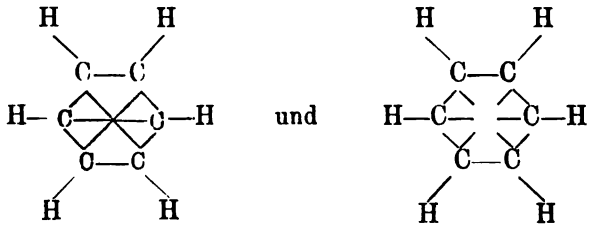
Digitized by Google

nicht regelmäfsigen Sechseck dagegen stöfst man auf vier Bisubstitute, indem zwar 1.5 = 1.3, aber nicht 1.6 = 1.2 ist.

Die Lage der Kohlenstoffatome ist noch eine ziemlich freie, nur dadurch beschränkt, dafs sie die Symmetrie des Ganzen in Bezug auf die Ebene, in der die Wasserstoffatome liegen, sowie die identische Stellung der Wasserstoffatome unverletzt lassen mufs, während die Zahl der isomeren Bisubstitute drei bleibt. Eine Gruppierung im Sinne der Benzolformel:



genügt dieser Bedingung vollständig, wie jede andere, welche die Kohlenstoffatome im regelmäfsigen Sechseck enthält, gelegen in der Ebene der Wasserstoffatome mit demselben Mittelpunkte und dementsprechend angeordnet wie oben oder in Zwischenstellung, also um 30° gedreht. Obiges Schema läfst sich, ohne Verletzung der Grundlage, mit der Valenzlehre in Einklang bringen im Sinne der Schemata:



von resp. Claus und Armstrong-Baeyer (sogen. centrische Formel), in welch letzterem Falle angenommen wird, dafs die vierten Valenzen des Kohlenstoffs sich nicht einzeln gegen einander absättigen, sondern sich in ihrer Gesamtheit paralysieren.

2. Ortsbestimmung bei den Benzolderivaten.

Nachdem die Konstitution des Benzols insoweit festgestellt war, dafs eine Erklärung vom Auftreten nur eines Isomeren bei Monosubstituten, dagegen von drei bei Bisubstituten gegeben war, handelte es sich um die Frage, welche der drei möglichen

Digitized by Google

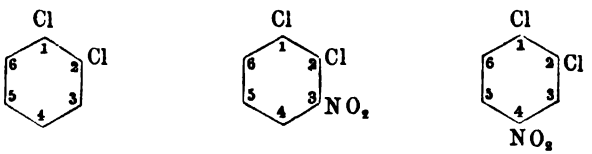
Konstitutionen 1.2 (ortho), 1.3 (meta), 1.4 (para) einem bestimmten Bisubstitutionsprodukte beizulegen sei. Dies ist die Aufgabe der sogen. absoluten Ortsbestimmung. Kekulé erachtete die Antwort nur zum Teil für möglich, indem nach seinen Ansichten der Versuch sich zu beschränken hatte auf die Zusammengehörigkeit oder Nichtzusammengehörigkeit zweier Bisubstituenten. Welches Bichlorbenzol, z. B. eins der drei Bioxybenzole, etwa Hydrochinon an die Seite zu stellen war, d. h. gleich konstituiert ist, ergiebt sich z. B. bei Umwandlung von Hydrochinon in Bichlorbenzol vermittelst PCl_5 nach:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl,$$

unter Vorsichtsmafsregeln, die eine intramolekulare Verschiebung (S. 79) möglichst ausschliefsen. Das war also eine sog. relative Ortsbestimmung.

Die weitere Aufgabe der absoluten Ortsbestimmung ist nun aber festzustellen, ob den beiden oder vielmehr der Gruppe von zusammengehörigen Bisubstituten etwa die Konstitution 1.2 entspricht oder eine andere.

Die entscheidende Antwort brachte hier Körner unter Anwendung der Methode, welche sich auf die Zahl der isomeren Derivate bezieht. Er betonte, dafs ein Bisubstitut, z. B. $C_6H_4Cl_2(1.2)$, bei Einführung einer dritten Gruppe, etwa NO_2, zu zwei Möglichkeiten führt, resp. 1.2.3 und 1.2.4, wie aus nachfolgenden Symbolen erhellt:



während 1.2.5 = 1.2.4 und 1.2.6 = 1.2.3 ist. Bei $C_6H_4Cl_2(1.3)$ ist diese Zahl von isomeren Trisubstituten drei, resp. 1.3.2, 1.3.4 und 1.3.5. Bei $C_6H_4Cl_2$ (1.4) liegt dagegen nur eine Möglichkeit vor, da 1.4.2 = 1.4.3 = 1.4.5 = 1.4.6 ist.

Die Anwendung dieser Principien unter Benutzung eines umfassenden Thatsachenmaterials brachte eine völlig einwandsfreie und auch in Hinsicht auf die Constitutionsbestimmung der

Digitized by Google

Benzolderivate durch Bildung aus und Umwandlung in Fettkörper befriedigende Lösung des betreffenden Problems.

B. Bestimmung der räumlichen Entfernung im Molekül.

Die verschiedenen im selben Molekül vorhandenen Atome oder Gruppen können auf einander Wirkungen ausüben, deren Äufserung eine Andeutung über die resp. Entfernung geben kann. In zwei Richtungen kann diese Wirkung zu Tage treten. Zunächst kann dieselbe eine Umwandlung herbeiführen, welche durch Wechselwirkung und teilweises Austreten der beiden Gruppen bedingt ist; dann aber kann auch der Charakter der einen Gruppe eine Änderung erleiden, die sich öfters messend verfolgen läfst.

1. Gegenseitige Einwirkung von verschiedenen Gruppen.

Eine auf organischem Gebiete sehr oft vorkommende Wechselwirkung zweier Gruppen, die hier deshalb als Beispiel angeführt sei, ist das Zusammenfallen von zwei Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt nach dem Schema:

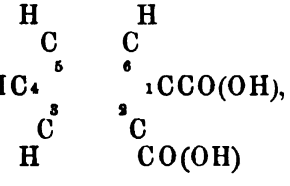
$$X(OH)_2 = XO + H_2O.$$

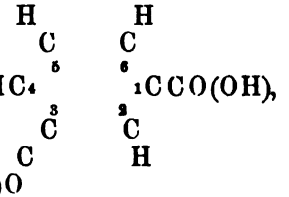
Vieles deutet darauf hin, dafs örtliche Entfernungen bei dieser Verwandlung eine Rolle spielen, und zwar bei organischen Verbindungen zunächst die Thatsache, dafs beim Gebundensein dieser beiden Hydroxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom ein der obigen Gleichung entsprechender Zerfall sofort eintritt, oder vielmehr dafs Körper, welche eine Gruppe $C(OH)_2$ enthalten, nur ausnahmsweise existenzfähig sind. Chloralhydrat, vielleicht entsprechend der Formel $CCl_3C(OH)_2H$ zusammengesetzt, scheint eine der wenigen derartigen Verbindungen zu sein, während z. B. die Versuche, einen entsprechenden Körper $CH_3C(OH)_2H$ zu erhalten, zur Bildung von Aldehyd, CH_3COH, unter Wasseraustritt führen. Verbindungen dagegen, die eine Gruppe $C(OH)C(OH)$ enthalten, wie Äthylenglykol, $CH_2(OH)CH_2(OH)$, sind meistens sehr stabil. Gleichzeitig sei jedoch hervor-

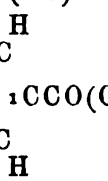
Digitized by Google

gehoben, und das erschwert eben die rationelle Ausnutzung des Prinzipes, dafs, wie schon aus dem Chloralhydrat erhellt, nicht nur örtliche Entfernung, sondern auch anderweitige Einflüsse bei Wasserbildung aus zwei Hydroxylgruppen mitwirken[1]).

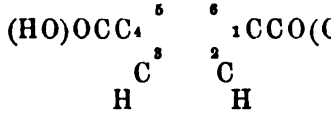
Es sei demnach ein interessanter Fall auf aromatischem Gebiete hinzugefügt, in dem die betreffende Methode eine direkte und bewährte Konstitutionsbestimmung ermöglichte. Die drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, haben die resp. Konfiguration:







und



Nun tritt nur bei der einen, der Phtalsäure, unter Bildung des Anhydrids, $C_6H_4\overset{CO}{\underset{CO}{}}O$, leicht Wasser aus; dieselbe wurde eben deshalb und mit Recht als Orthophtalsäure (1.2) angesprochen, während die anderen Formeln der Isophtalsäure (1.3) und der Terephtalsäure (1.4) zugeteilt wurden; dort sind auch eben die Hydroxyl enthaltenden Carboxylgruppen OCOH in voneinander entfernter Lage.

Wir können hinzufügen, dafs im allgemeinen eine derartige Kondensation, das ist innere Anhydridbildung unter Wasseraustritt, bei den Orthoderivaten (1.2) am leichtesten erfolgt.

2. Gegenseitige Beeinflussung von verschiedenen Gruppen.

Die gegenseitige Wirkung von zwei Gruppen in einem Molekül kann sich also darin äufsern, dafs ein Zusammentreten derselben

[1]) Siehe u. A. Geschwindigkeitsbestimmung bei Umwandlung von Chlorhydrinen. Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 356.

Digitized by Google

unter chemischer Reaktion zu Stande kommt; sie kann jedoch auch, weniger weit schreitend, dahin gehen, dafs der Charakter, welcher eine der beiden Gruppen dem Körper ertheilt, unter Einflufs der zweiten Gruppe geändert wird. Nehmen wir den Säurecharakter, den die Carboxylgruppe CO_2H mit sich bringt; derselbe kann aus derartigen Gründen verstärkt oder abgeschwächt werden. Da für diesen Säurecharakter in Ostwalds Dissociationskonstante ein leicht zugängliches Mafs gefunden wurde, ist gerade auf diesem Gebiete von genanntem Autor[1]) das betreffende Princip zur Konstitutionsbestimmung geprüft. Diese Dissociationskonstante (K), welche das Gleichgewicht zwischen ungespaltener Säure und Ionen, nach dem Symbol

$$ZH \rightleftarrows (\bar{Z}) + (\dot{H})$$

beherrscht und also in folgender Beziehung zur Konzentration von ungespaltener Säure (C_s) und Ionen (C_j) steht (siehe Heft 1, S. 113):

$$K = \frac{C_j^2}{C_s}$$

läfst sich bekanntlich aus der Leitfähigkeit leicht ermitteln, indem der in Ionen gespaltene Anteil sich zur Gesamtkonzentration verhält, wie die molekulare Leitfähigkeit (μ) bei der betreffenden Konzentration zu derem Maximalwert μ_∞, also:

$$C_j : (C_j + C_s = C) = \mu : \mu_\infty,$$

woraus demnach bei gegebener Konzentration C_j, C_s und somit auch K berechenbar sind:

$$K = \frac{C_j^2}{C_s} = \frac{C^2\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^2}{C\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)},$$

wo α den in Ionen gespaltenen Anteil darstellt.

Nicht nur wegen der leichten Bestimmbarkeit, sondern auch infolge des starken Auseinandergehens bieten diese K-Werte ein geeignetes Merkmal zur Beurteilung der in Rede stehen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 418.

Digitized by Google

den Einflüsse. Als Beispiel den säureverstärkenden Einfluſs des Chlors wählend, zeigt sich bei 25° bei:

Essigsäure, CH_3CO_2H . . . . . $100\,K =$ 0,0018
Monochloressigsäure, CH_2ClCO_2H . . $100\,K =$ 0,152
Dichloressigsäure, $CHCl_2CO_2H$, . . . $100\,K =$ 5,14
Trichloressigsäure, CCl_3CO_2H . . . . $100\,K =$ 121

und bei der Croton- und Isocrotonsäure, Isomeren der Formel $CH_3CHCHCO_2H$, zeigt sich, wie erwartet, daſs Chlor in der Nähe den Wert von K stärker erhöht als entfernt gebundenes Chlor; sämtliche Angaben beziehen sich wieder auf 25°:

	Crotonsäure	Isocrotonsäure
	$100\,K = 0{,}00204$	$100\,K = 0{,}0036$
α-Chlorderivat ($CH_3CHCClCO_2H$)	„ $= 0{,}072$	„ $= 0{,}158$
β-Chlorderivat ($CH_3CClCHCO_2H$)	„ $= 0{,}0144$	„ $= 0{,}0095$

Indem hiermit die Andeutung der Möglichkeit einer Bestimmung der gegenseitigen Entfernung im Molekül gegeben ist, seien doch die bis jetzt bestehenden Einschränkungen hervorgehoben.

Von theoretischer Seite ist zu berücksichtigen, daſs wohl selten eine Wirkung im Molekül, bei der ungleichmäſsigen Substanzverteilung darin, sich in allen Richtungen gleichmäſsig fortpflanzt.

Von experimenteller Seite ist darauf hinzuweisen, daſs je nach der beeinflussenden Gruppe das eine Mal die Meta-, das andere Mal die Parastellung einer geringeren Entfernung entsprechen würde. Stellen wir dazu einige Ortho- (1.2), Meta- (1.3) und Paraderivate (1.4) der Benzolreihe zusammen[1]):

	Chlorderivate	Nitroderivate			Oxyderivate
	Benzoësäure	Benzoësäure	Phenol	Anilin	Benzoësäure
	$100\,K = 0{,}006$	0,006	—	$0{,}0_75$	0,006
(1.2)	„ $= 0{,}132$	0,616	$0{,}0_443$	$0{,}0_{11}1$	0,102
(1.3)	„ $= 0{,}0155$	0,0345	$0{,}0_589$	$0{,}0_94$	0,0087
(1.4)	„ $= 0{,}0093$	0,0396	$0{,}0_412$	0,	0,00286

In der Orthostellung (1.2) übt also der Substituent immer den gröſsten Einfluſs aus; Benzoësäure wird durch das Chlor und

[1]) Loewenherz, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 385.

Digitized by Google

die Nitrogruppe am meisten verstärkt, während letztere den Säurecharakter des Phenols und den Basencharakter des Anilins resp. am meisten hebt und herabdrückt. Vergleich von Meta- (1 . 3) und Paraderivat (1 . 4) führt jedoch zu verschiedenem Resultat, indem das Chlor in der Metastellung, jedoch die Nitrogruppe in der Parastellung am stärksten eingreift. Die Oxyderivate scheinen sich wie die Chlorderivate zu verhalten, nur tritt dort in der Parastellung eine Abnahme des Säurecharakters auf, während derselbe in Meta- und Orthostellung gehoben wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche mit der Dissociationskonstante öfters auch anderweitig zusammenhängt, jedoch im allgemeinen nicht so leicht zu bestimmen ist, zeigt dieselbe Eigentümlichkeit und so sei hier für einige Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante k (Heft 1, S. 187) angegeben[1]:

	Vereinigung von Bromallyl mit		Brommethyl mit
	Methylanilin (Toluidin)	Chloranilin	Methylanilin
(1 . 2)	$k = 54$	$k = 9$	$k = 13$
(1 . 3)	$k = 445$	$k = 23$	$k = 86$
(1 . 4)	$k = 96$	$k = 34$	$k = 52$
	Anilin ($k = 68$)		Anilin ($k = 24$)

Beim Chlorderivat ist also auch hier die Sachlage am einfachsten: die Geschwindigkeit, 68 beim Anilin, wird herabgedrückt, und zwar am meisten durch Chlor in der Orthostellung, auf 9, dann kommen Meta- und Paratoluidin mit resp. 23 und 34.

C. Die Stereochemie.

Als die Konstitutionsformel, die nur der Bindungsweise von den Atomen im Molekül Rechnung trägt, zur Erklärung der Isomerieverhältnisse nicht mehr ausreichte, mufste zu einem neuen Erklärungsversuch geschritten werden. Schon in der von Pasteur 1853 entdeckten Linksweinsäure:

$$CO_2HCH(OH)CH(OH)CO_2H,$$

lag ein derartiger Fall vor, wurde jedoch bei dem damaligen Stande der Strukturlehre nicht als solcher erkannt. Erst Wislicenus sprach sich in 1873, veranlafst durch die Entdeckung

[1]) Menschutkin, Berl. Ber. 30, 2966; 31, 1423.

Digitized by Google

der isomeren aktiven Äthylidenmilchsäure, $CH_3CH(OH)CO_2H$, ganz bestimmt dahin aus, dafs die gewöhnlichen Konstitutionsformeln zur Erklärung dieser Isomerie nicht ausreichen.

Eine Entwickelung der Strukturlehre war nunmehr notwendig und von den drei Möglichkeiten, dafs die Valenzen des Kohlenstoffs ungleichwertig sind, dafs Bewegungen der Atome zu berücksichtigen sind, dafs die räumliche Lage dieser Atome eine Rolle spiele, wufste bekanntlich letztere sich geltend zu machen[1]).

Die Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen ist zur Erklärung ungeeignet, weil bei deren Annahme schon die einfachsten Derivate des Typus $C(X)_3Y$, z. B. Chlormethyl, H_3CCl, eine Isomerieerscheinung aufweisen müfsten. Wichtig ist, dafs Henry[2]) in dieser Beziehung einen systematischen Versuch durchführte, indem er Nitromethan, $H_3C(NO_2)$, auf vier verschiedenen Wegen darstellte, von denen jeder geeignet war, die Nitrogruppe an Stelle eines anderen Wasserstoffatoms zu bringen. Werden also die vier Wasserstoffatome durch Indices a, b, c und d unterschieden, so wurden dargestellt:

$$C(NO_2)_aH_{b,c,d}, \quad CH_a(NO_2)_bH_{c,d}, \quad CH_{a,b}(NO_2)_cH_d$$
$$\text{und } CH_{a,b,c}(NO_2)_d$$

die sich alle identisch zeigten.

Ausgangsmaterial dabei war Jodmethyl, etwa $CJ_aH_{b,c,d}$, welches direkt mit NO_2Ag in $C(NO_2)_aH_{b,c,d}$ übergeführt wurde, während ein anderer Teil mit NCK in das Nitril der Essigsäure, $C(CN)_aH_{b,c,d}$, dann in Essigsäure selbst, $C(CO_2H)_aH_{b,c,d}$, verwandelt wird. Bei deren Chlorirung zu etwa $C(CO_2H)_aCl_bH_{c,d}$ und Behandlung mit NO_2Ag liefert die wohl vorübergehend gebildete Nitroessigsäure, $C(CO_2H)_a(NO_2)_bH_{c,d}$, das zweite Nitromethan, $CH_a(NO_2)_bH_{c,d}$. Ein anderer Teil der Chloressigsäure wird dann in Malonsäure umgewandelt, dieselbe chlorirt etwa zu $C(CO_2H)_{a,b}Cl_cH_d$ und mit NO_2Ag in das dritte Nitromethan, $CH_{a,b}(NO_2)_cH_d$, verwandelt. Nochmalige Einführung einer Carboxylgruppe, Chlorierung und Nitrierung liefert dann das vierte

[1]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 553.

Digitized by Google

Nitromethan, $CH_{a,b,c}(NO_2)_d$. Die vier so erhaltenen Nitromethane zeigten sich, wie erwähnt, identisch.

Auch die etwaige Erklärung der nicht ins Bereich der Strukturlehre fallenden Isomerien durch Differenz in Atombewegung sei kurz erörtert. Ihr mögliches Zutreffen für den Fall der Weinsäure und Milchsäure wurde von Berthelot[1]) betont. Der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg, da eine scharfe Formulierung fehlte. Zu beachten ist überdies, dafs sämtliche, auf Atombewegung zurückgreifende Erklärungsversuche die Schlufsfolgerung in sich tragen, dafs beim absoluten Nullpunkte die zu erklärende Erscheinung zum Verschwinden kommen mufs, denn dort hört eben Atom- und Molekularbewegung auf. Temperaturabnahme würde also bei durch verschiedene Atombewegung veranlafster Isomerie einen allmählichen Ausgleich der Differenzen herbeiführen und davon zeigen die erwähnten Isomeren nicht die leiseste Andeutung.

Die dritte Möglichkeit, Isomerie durch verschiedene räumliche Lage der Atome, hat sich bekanntlich als zutreffend gezeigt[2]) und so zur Entwickelung der Stereochemie geführt. Wir wollen dieselbe in den folgenden Hauptabschnitten vorführen:

1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.
2. Die einfache Kohlenstoffbindung und Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
3. Die Doppel- und Ringbindung.
4. Die Stereochemie anderer Elemente.

1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.

Die Stereochemie gründet sich auf das S. 83 angeführte Princip der Konfigurationsbestimmung vermittelst der Anzahl isomerer Substitutionsprodukte und hat sich durch Anwendung

[1]) Bull. de la Soc. chim. 1875. — [2]) Walden, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483.

Digitized by Google

der S. 90 mitgeteilten Bestimmungsweisen von räumlichen Entfernungen im Molekül zu stützen und zu erweitern gesucht. Die Thatsache ist, dafs bei Methanderivaten des Typus:

$$C R_1 R_2 R_3 R_4,$$

in dem also der Kohlenstoff an vier verschiedene Gruppen oder Atome gebunden auftritt, wie z. B. in der oben erwähnten Milchsäure:

$$C(CH_3)H(OH)CO_2H$$

regelmäfsig zwei (entgegengesetzt optisch-aktive) Isomere auftreten. Die Verschiedenheit der betreffenden Gruppen oder Atome ist dabei wesentlich, denn beim Ersatz z. B. der obigen Hydroxylgruppe durch Wasserstoff führen beide isomere Milchsäuren zur selben (optisch-inaktiven) Propionsäure:

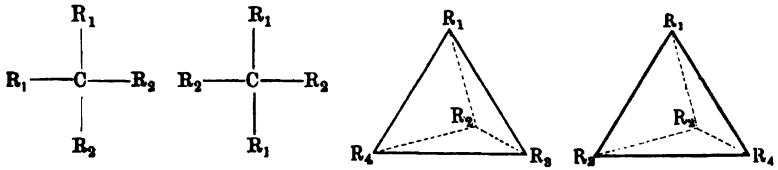
$$C(CH_3)H_2(CO_2H).$$

Eine Konfiguration des Methans, wie sie Fig. 14 und 15 darstellt, mit den vier in einer Ebene liegenden und regelmäfsig verteilten Gruppen R würde diesen Thatsachen nicht entsprechen, da dann auch schon der Typus

$$C(R_1)_2(R_2)_2$$

mit zwei gleichen Gruppen R_1 und R_2 zu einer Isomerie führen müfste, die der Differenz von Fig. 14 und 15 entspricht. Die Anordnung dagegen in den Eckpunkten eines regulären Tetraeders

Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.



schliefst Isomeriemöglichkeit in diesem und in anderen Fällen aus und verlangt dieselbe nur, falls sämtliche vier Gruppen verschieden sind, was der Differenz der Fig. 16 und 17 entspricht, welche schon bei Gleichheit von R_3 und R_4 offenbar hinfällig wird. Nicht nur das Auftreten und Nichtauftreten von Isomerie stimmen mit dieser Grundauffassung überein, sondern auch die Art der betreffenden Isomerieerscheinung. Bei gewöhnlicher Isomerie, wie

Digitized by Google

z. B. bei $C_6H_4Cl_2$ (1.2) und (1.3) ist in jeder Hinsicht Differenz, in Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, specifischem Gewicht und auch in chemischem Verhalten. Die beiden isomeren Milchsäuren dagegen zeigen fast in jeder Hinsicht, wie auch in den bezeichneten Eigenschaften Übereinstimmung, wie es der vollständigen Gleichheit der inneren Dimensionen entspricht. Differenz tritt nur auf in Bezug auf Eigenschaften, die eine, zwei unsymmetrischen Spiegelbildern entsprechende Differenz aufweisen können, wie auch Fig. 16 und 17 unsymmetrische Spiegelbilder sind.

Die im Vordergrunde stehende Verschiedenheit ist die in der optischen Aktivität in gelöstem oder flüssigem Zustande; sie zeigt sich in einer entgegengesetzten (gleich grofsen) Drehung des polarisierten Lichtes, und jede einen, an vier verschiedene Atome oder Gruppen gebundenen Kohlenstoff, sogen. asymmetrischen Kohlenstoff enthaltende Verbindung tritt in diesen zwei entgegengesetzt aktiven, sogen. optischen Antipoden auf. Der einfachste, als Beispiel dieses Verhaltens dargestellte Körper ist bis jetzt die Chlorbromfluoressigsäure [1]):

$$CClBrFCO_2H,$$

welche in den zwei Antipoden erhalten wurde, und aus der voraussichtlich in kurzem unter Kohlensäureabspaltung die isomeren Chlorbromfluormethane sich erhalten lassen werden:

$$CClBrFH.$$

Eine zweite Differenz zeigen die beiden in Rede stehenden Isomeren in Bezug auf deren Krystallform. Dieselbe drückt sich im Auftreten zweier durch Hemiëdrie bedingter sog. enantiomorpher Gestalten aus, wie es die Fig. 18 und 19 für Links- und Rechts-Ammoniumbimalat zeigten. Beide Formen sind, wie die obigen, die Isomerie darstellenden Atomgruppierungen, Fig. 16 und 17, unsymmetrische, nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder.

Fig. 18.

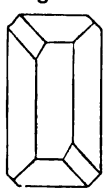
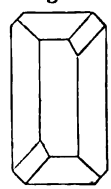


Fig. 19.



Die andererseits bestehende Übereinstimmung der beiden

[1]) Swartz, Bull. de l'Acad. de Belg. [3] 31, 28.

Digitized by Google

Antipoden bedingt, falls ein Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff im Laboratorium dargestellt wird, die Notwendigkeit der Trennung. Beim Ausgehen namentlich von einem inaktiven, symmetrischen Körper, wie:

$$CR_1R_2(R_3)_2,$$

wird bei Eintritt der vierten verschiedenen Gruppe, etwa R_4, an Stelle von R_3, jede der beiden R_3-Gruppen, als symmetrisch im Molekül enthalten, mit gleicher Leichtigkeit ersetzt werden, und so entsteht eine inaktive Mischung der beiden Isomeren, $CR_1R_2R_3R_4$, in gleichen Mengen, in der die Bestandteile noch zu trennen sind. Bekanntlich liegen dagegen im Organismus die Antipoden schon einzeln vor und ist z. B. die aus Trauben erhaltene Weinsäure ohne weiteres die aktive, rechtsdrehende Modifikation.

Die in Rede stehenden, zur Trennung geeigneten sog. Spaltmethoden lassen sich folgendermafsen gruppieren:

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α. Die sog. spontane Spaltung.

β. Die Spaltung vermittelst aktiver Verbindungen.

b. Die auf chemischem Verhalten beruhenden Spaltmethoden, vermittelst Enzymen und Organismen.

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α) Die spontane Spaltung. Die Spaltung der optischen Antipoden wird zunächst durch deren in fast jeder Hinsicht gleiches Verhalten, speciell durch die gleiche Löslichkeit, erschwert; überdies treten meistens die betreffenden Isomeren noch zu einer Verbindung, einem sog. Racemkörper zusammen, wie im klassischen Beispiele der ausfallenden Traubensäure beim Zusammengiefsen von konzentrierten Lösungen der beiden entgegengesetzt aktiven Weinsäuren.

Die von Pasteur entdeckte Thatsache, dafs nicht immer ein derartig gebundenes Austreten stattfindet, sondern z. B. aus der Lösung von Natriumammoniumsalz der Traubensäure Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat nebeneinander krystallisieren, führte bekanntlich zur ersten thatsächlichen Spaltung. Diese

Digitized by Google

Erscheinung hat seitdem ein gewisses allgemeines, naturphilosophisches Interesse erhalten. Pasteur, der für die Meinung eintrat, dafs optisch aktive Verbindungen nur durch Vermittelung des Lebens erhaltbar seien, vermutete in dieser sog. spontanen Spaltung den Einfluſs atmosphärischer, organisierter Keime. Wyrouboff trat ihm in dieser Hinsicht entgegen und seitdem hat sich herausgestellt, dafs die betreffende Spaltung ihre mechanische Erklärung dahin findet, dafs sie regelmäfsig auftritt, falls die Mischung der optischen Antipoden weniger löslich ist als der Racemkörper. Diese Erscheinung ist von der Temperatur abhängig und tritt bei einigen Körpern nur unter bestimmten Temperaturverhältnissen auf, wie aus nachfolgender, mehr detaillierter Beschreibung von bestimmten Fällen hervorgeht.

Schon Städel fand, dafs dieselbe Lösung, welche in Pasteurs Händen die beiden Natriumammoniumtartrate lieferte, ihm nur ein Natriumammoniumracemat erzeugte, das dann von Scacchi eingehender untersucht wurde, während Wyrouboff fand, dafs das jeweilige Entstehen des einen oder des anderen aus der Lösung eine Temperaturfrage ist, derart, dafs beim Vorbeugen von Übersättigung unterhalb 28° das Tartratgemisch, oberhalb das Racemat auftritt. Van't Hoff und van Deventer[1]) wiesen dann nach, dafs es sich hier um eine Umwandlungserscheinung (Heft 1, S. 16) handelt. Wie beim Glaubersalz die jeweilige Ausscheidung von Hydrat ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) und Anhydrid, je nachdem unterhalb oder oberhalb 33° gearbeitet wird, in Verbindung steht mit einer bei 33° sich vollziehenden Umwandlung des Salzes nach der Gleichung:

$$SO_4Na_2 . 10H_2O = SO_4Na_2 + H_2O,$$

so hängt auch die jeweilige Ausscheidung von Tartratgemisch und Racemat mit einer bei 28° stattfindenden Umwandlung zusammen nach der Gleichung:

$$\subset C_4H_4O_6NaNH_4 . 4H_2O + \supset C_4H_4O_6NaNH_4 . 4H_2O$$
$$= (C_4H_4O_6NaNH_4)_2 2H_2O + 6H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; van't Hoff, Goldschmidt, Jorissen, ibid. 17, 49.

Digitized by Google

Beide Erscheinungen lassen sich sogar auf demselben Wege ermitteln. Die Umwandlung des Glaubersalzes zeigt sich als ein Schmelzpunkt und kann entweder als die Temperatur, bei der dieses Salz schmilzt, oder als diejenige, bei der eine Mischung von Natriumsulfatanhydrid und Wasser erstarrt, ermittelt werden. Der Apparat von Beckmann zur genauen Schmelzpunktsbestimmung eignet sich gerade für diesen Fall vorzüglich.

Dasselbe läfst sich bei der Racematspaltung und Bildung durchführen und so wurde z. B. die Temperatur (40°) bestimmt, bei der das Rubidiumracemat in die optischen Antipoden zerfällt [1]).

Da jedoch zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf diesem Wege ziemlich viel Material notwendig ist, wird das in Heft 1, S. 17 beschriebene dilatometrische Verfahren öfters vorzuziehen sein, bei der die die Umwandlung begleitende Volumänderung das Merkmal bietet. Ein mit Tartratgemisch angefülltes Dilatometer zeigte z. B. als Merkmal der Umwandlung von Natriumammoniumtartratgemisch in Racemat folgende Höhe am Niveau der Füllflüssigkeit:

16,7°	350 mm	16 pro 1°
26,7°	510 „	
27,7°	672 „	162 „ 1°
31,7°	727 „	14 „ 1°.

Die Umwandlung hat sich also zwischen 26,7° und 27,7° vollzogen unter einer Volumzunahme, die sich in 162 — 15 = 147 mm Ansteigen des Flüssigkeitsniveaus zeigt.

Wie beim Glaubersalz, hängt auch bei der Racematspaltung die Umwandlungserscheinung mit einer Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve zusammen. Dieselbe weist bekanntlich bei Glaubersalz unweit 33° einen Knick auf, was damit zusammenhängt, dafs bei dieser Temperatur sich zwei Löslichkeitskurven schneiden, deren eine sich auf das Hydrat, die andere auf das Anhydrid bezieht (Heft 1, S. 61). Folgende von Löwel erhaltene Daten mögen dies erläutern; sie geben das Gewicht des anhydrischen Natriumsulfats an, welches sich in der gesättigten Lösung neben 100 Thln. Wasser vorfindet:

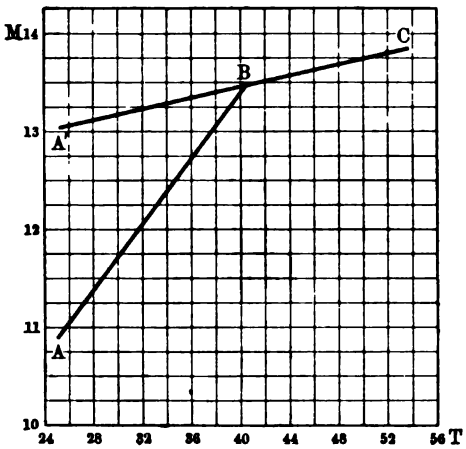
[1]) van't Hoff, Müller, Berl. Ber. 31, 2206.

Digitized by Google

Sättigung an	31,84°	32,65°	34°
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	40	(49,78)	55
Na_2SO_4	49,91	(49,78)	49,56

Die Zahlen zeigen, dafs unterhalb 32,65° die an Anhydrid gesättigte Lösung übersättigt ist in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10H_2O$; offenbar handelt es sich da um die bekannten übersättigten Glaubersalzlösungen. Oberhalb 32,65° ist die Sachlage umgekehrt und die an Hydrat gesättigte Lösung die konzentriertere. Beides entspricht dem jeweiligen sich Umwandeln im einen oder anderen Sinne.

Fig. 20.



Vollständig dasselbe Bild zeigt sich bei Tartratgemisch und Racemat. Neben 100 Mol. H_2O waren, in Molekülen $C_4H_4O_6NaNH_4$ ausgedrückt:

Sättigung an	16,7°	27°
Tartratgemisch	2,43	3,86
Racemat . . .	3,19	3,86

Nur läfst sich die Löslichkeitskurve nach oben nicht verfolgen, weil eine zweite Umwandlung in Natrium- und Ammoniumracemat eintritt. Besser eignete sich also das Rubidiumracemat, das bei 40° eine entsprechende Umwandlung zeigt. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, ausgedrückt in Mol. $C_4H_4O_6Rb_2$ auf 100 Mol. Wasser:

Sättigung an	25°	35°	40,4°	40,7°	54°	
Tartratgemisch . . .	13,03	—	—	13,46	13,83	(Linie $A'C$ Fig. 20)
Racemat	10,91	12,63	13,48	—	—	(„ AB, „ „)

Während also ein Vergleich mit der einfachen Umwandlung von verschiedenen Hydraten (wie bei Glaubersalz) evidente Beziehungen zu Tage fördert, ist dennoch eine Differenz ins Auge zu fassen, da bei der Racematspaltung oder -bildung sich nicht

Digitized by Google

ein einziges Salz in ein anderes verwandelt, sondern ein Salzgemisch (resp. Tartratgemisch) in ein einziges Salz (Racemat) oder umgekehrt. Wird dies mit berücksichtigt, so ist ein Vergleich mit Doppelsalzbildung oder -spaltung heranzuziehen und es sei zunächst das Wesentliche in den Löslichkeitsverhältnissen bei der Umwandlungstemperatur in einem derartigen Falle mitgetheilt. (Siehe auch Heft 1, S. 76.) Wählen wir die Astrakanitbildung, die Bildung also eines Natriummagnesiumsulfats, $(SO_4)_2Na_2Mg.4H_2O$, aus dessen Bestandteilen $SO_4Na_2.10H_2O$ und $SO_4Mg.7H_2O$, welche nach der Gleichung:

$$SO_4Na_2.10H_2O + SO_4Mg.7H_2O = (SO_4)_2Na_2Mg.4H_2O + 13H_2O$$

sich bei 22° vollzieht. Auch hier handelt es sich um eine Scheinschmelzung, die sich mit Thermometer oder Dilatometer verfolgen läfst.

In den Löslichkeitsverhältnissen zeigen sich nun aber neue Beziehungen zur Racematbildung. Dieselben kommen darauf hinaus, dafs bei 22° drei Löslichkeitskurven zusammentreffen. Von tiefen Temperaturen aufwärts hat man die an den beiden Sulfaten gesättigte Lösung (1); bei 22° tritt dann die Astrakanitbildung ein und, je nachdem Überschufs von Natrium- oder von Magnesiumsulfat vorliegt, kommt man dann auf die Kurve für Sättigung an Astrakanit und Natriumsulfat (2) oder an Astrakanit und Magnesiumsulfat (3). Schematisch also:

$$Na_2SO_4.10H_2O + MgSO_4.7H_2O\,(1) \xrightarrow{22^\circ} \begin{cases} (2)\,\text{Astr.} + Na_2SO_4.10H_2O \\ (3)\,\text{Astr.} + MgSO_4.7H_2O. \end{cases}$$

Entsprechendes ist für die Racematbildung zu erwarten. Für Natriumammoniumsalz z. B. trifft von tiefen Temperaturen aufwärts bis 27° die Sättigungskurve für das Tartratgemisch (1) ein; dann findet bei 27° die Racematbildung statt und falls beide Tartrate in gleicher Menge vorhanden sind, ergiebt sich die frühere Racematkurve. Ist jedoch das eine oder das andere der Tartrate im Überschufs vorhanden, so kommt man im einen Fall auf die Kurve für Sättigung an Racemat und Rechtstartrat (2),

Digitized by Google

im anderen auf diejenige für Sättigung an Racemat und Linkstartrat (3). Schematisch also:

$$\text{⟲-Tartrat} + \text{⟳-Tartrat (1)} \underset{27^\circ}{-\bullet} \begin{cases} \text{(2) Racemat und ⟲-Tartrat} \\ \text{(3) Racemat und ⟳-Tartrat.} \end{cases}$$

Das Resultat derartiger Löslichkeitsbestimmungen läſst sich am besten durch ein Modell wiedergeben, in dem die resp. Mengen der beiden Salze in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen abgemessen werden, während die Linie, in der diese Ebenen sich schneiden, als Temperaturaxe fungiert. Die Löslichkeitskurven sind dann zwischen den beiden Ebenen liegende Kurven, von denen irgend eine Projektion dargestellt werden kann, wie in Fig. 21.

Als wesentliche Differenz zwischen Doppelsalz und Racematbildung zeigt sich dann die im letzteren Falle obwaltende Symmetrie, welche von der vollkommen gleichen Löslichkeit der optischen Antipoden herrührt, während die beiden ein Doppelsalz bildenden Einzelsalze im allgemeinen eine verschiedene Löslichkeit aufweisen. Die Zahl der zur Darstellung des Modells notwendigen Bestimmungen ist aus diesem Grunde bei der Racematspaltung eine geringere und es genügt, die Versuche mit dem Racemat resp. inaktiven Gemisch und einer der Antipoden durchzuführen. Dies geschah beim Rubidiumracemat. Nur liegt hier die Sache insofern umgekehrt, als beim Vergleich mit der Doppelsalzbildung, das Entstehen des Racemats bei tiefer Temperatur vor sich geht und im Gleichgewichtssymbol:

$$(Rb_2C_4O_6H_4)_2\,4H_2O \rightleftarrows \text{⟲}\,Rb_2C_4O_6H_4 + \text{⟳}\,Rb_2C_4O_6H_4 + 4H_2O$$

links dem bei tieferer (unterhalb 40,4°) Temperatur stabilen Zustande entspricht. Was also im obigen Schema links fiel, die Tartratmischung (1), kommt hier rechts und umgekehrt, die Mischung von Racemat mit den resp. Tartraten (2) und (3) kommt hier links.

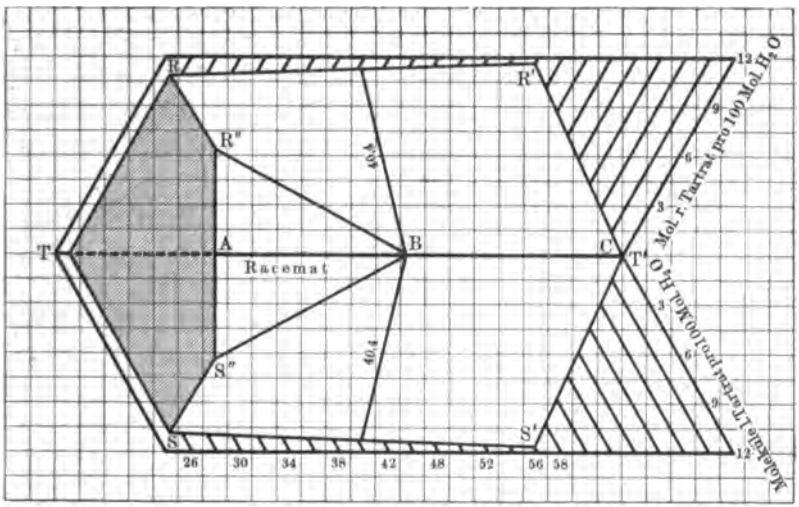
Die Löslichkeitsbestimmungen an der Racemattartratmischung ergaben auf 100 Mol. H_2O, in Mol. $Rb_2C_4O_6H_4$ ausgedrückt:

Digitized by Google

Temperatur	r-Tartrat	l-Tartrat	$\frac{r-l}{r+l}$ [1])
25°	9,15	2,8	0,531
30°	8,46	4,11	0,346
35°	7,8	5,12	0,208
40,4°	6,74	6,74	0

Fig. 21 ist die Projektion eines Modells, das diese Löslichkeitsdaten enthält. T ist die Temperaturaxe, nach oben ist Rechts-, nach unten Linkstartrat abgemessen, und so stellt $R_{II}B$ die eben vorgeführten Daten dar, während AB und BC denjenigen entsprechen, welche auch in Fig. 20 eingezeichnet sind und sich

Fig. 21.



resp. auf Racemat ohne Überschuss vom einen der beiden aktiven Tartrate und auf Tartratgemisch beziehen. Ergänzend ist dann in der Rechtstartratebene die Linie RR', für die Löslichkeit des Rechtstartrats allein gegeben, entsprechend den Daten:

25° . . . . . 100 H_2O 10,9 $Rb_2C_4H_6O_6$
52,5 . . . . . 100 H_2O 11,79 $Rb_2C_4H_6O_6$

In derselben Figur konnte jetzt, auf Grund der gleichen Löslichkeit von optischen Antipoden, $S''B$ und SS_1 als Ausdruck der

[1]) Das bis Null Konvergieren des relativen Überschusses an einer Antipode ist für das Eintreten der Umwandlungstemperatur sehr charakteristisch.

Digitized by Google

Sättigung an resp. Racemat und Linkstartrat oder an letzterem allein, beigefügt werden und bei geeigneter Vereinigung der Linien durch Flächen entsteht:

Fläche $RR'CBR''$ Sättigung an Rechtstartrat;
„ $SS'CBS''$ „ „ Linkstartrat;
„ $R''BS''$ „ „ Racemat.

Die Grenzlinien beziehen sich dann je auf Sättigung an zwei Salzen, der Punkt B, wo dieselben zusammentreffen, auf Sättigung an deren drei.

Nach dem vorangehenden lassen sich nun die inaktiven Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff in drei Gruppen einteilen:

1. Diejenigen, wohl die meisten, welche racemisch auftreten, wie Traubensäure, und deren Umwandlungstemperatur von der gewöhnlichen so weit entfernt liegt, dafs die Körper aus inaktiven Lösungen praktisch nur als Racemkörper erscheinen: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend geringere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

2. Andere, wohl die selteneren, welche gespalten auftreten, wie Gulonsäurelakton: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend gröfsere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

3. Die dritte Kategorie umfafst die seltensten Fälle, bisher nur an Natriumammoniumracemat, Ammoniumbimalat, Rubidium- und Kaliumracemat und an Methylmannosid aufgefunden, bei denen je nach der Temperatur, der oben als 1. oder 2. bezeichnete Fall zutrifft und eine sog. Umwandlungstemperatur das Gebiet der beiden Erscheinungen trennt.

β) Die Spaltung durch Salzbildung mit aktiven Säuren und Basen. Eine zur Spaltung sehr geeignete Methode, falls es sich um Basen oder Säuren handelt, besteht in der Anwendung von aktiven, zur Salzbildung geeigneten Körpern. Zuerst wurde diese Methode bei der Traubensäure angewendet, indem Pasteur nach Sättigung mit Cinchonin zunächst das Cinchoninsalz der Linksweinsäure auskrystallisieren sah; dasselbe hat demnach offenbar die geringere, also eine verschiedene Löslichkeit [1]),

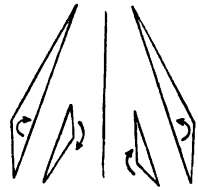
[1]) Marckwald, Berl. Ber. 31, 786.

Digitized by Google

entsprechend dem allgemeinen Satze, dafs, sobald asymmetrische, optische Antipoden mit demselben asymmetrischen, aktiven Körper zusammentreten, ein Ganzes entsteht, das nicht mehr entgegengesetzten Spiegelbildern entspricht, wie es Fig. 22 andeutet:

Die zwei gröfseren Dreiecke entsprechen *l*- und *r*-Weinsäure, die beiden kleineren Cinchonin; die Links- und Rechtskombinationen lassen sich nicht symmetrisch einander gegenüber anordnen, differieren also wie jede anderen gewöhnlichen Isomeren, also auch in der Löslichkeit. Direkte Löslichkeitsbestimmungen wurden in diesem Falle bis jetzt nicht durchgeführt und so steht auch die Frage offen, ob in derartigen Fällen eine Racemie möglich ist mit einer Umwandlungstemperatur in früherem Sinne[1]). Das dann zu erhaltende Bild wäre dem Doppelsalzverhalten ganz an die Seite zu stellen.

Fig. 22.



b. Spaltmethoden, die auf chemischer Wirkung beruhen. Spaltung vermittelst Enzymen und Organismen. Die Spaltung vermittelst Enzymen und durch Organismen kann auf eine und dieselbe Wirkung zurückgeführt werden, seitdem sich herausstellte, dafs die Funktion eines Organismus in diesen Fällen auf der Wirkung eigentümlicher Substanzen beruht, die sich im Organismus bilden und daraus abgeschieden werden können und mit dem Namen Enzyme bezeichnet sind. Ein überaus interessantes Beispiel bietet in diesem Sinne die von Buchner[2]) verwirklichte Abtrennung des die Gärung bewirkenden Enzyms, der Zymase, aus Hefe durch Zerquetschen der Hefezellen (Verreibung mit Glas) und Auspressen. Kombiniert man diese Thatsache mit der von Fischer[3]) aufgefundenen, dafs nur die gewöhnliche Glykose, die d-Glykose, der Gärung fähig ist, nicht dagegen ihre Antipode, die l-Glykose, und dafs somit letztere sich aus der inaktiven i-Glykose durch Gärung darstellen läfst, so hat man

[1]) Ladenburg, Berl. Ber. 31, 524, 937, 1969; Küster, ibid. 31, 1847. — [2]) Ibid. 31, 568, 1084, 1090. — [3]) Ibid. 23, 2620.

Digitized by Google

ein schönes Bild desjenigen, was bis dahin auf diesem Gebiete erreicht wurde. Die Art des Einwirkens dieser Enzyme liegt andererseits noch völlig im Dunkeln. Erwähnt sei nur, dafs es sich in einigen Fällen [bei der Inversion von Maltose in Glykose[1])] um einen reversibeln Vorgang handelt, deren Möglichkeit von feinen Konstitutionseinzelheiten bedingt wird[2]).

2. Die einfache Kohlenstoffbindung und die mehrfache Asymmetrie.

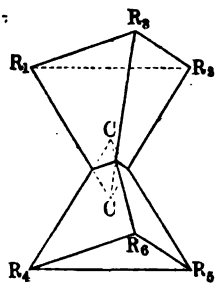
Das Princip der freien Drehung. Während bis dahin im wesentlichen nur die einfache Asymmetrie, also das Auftreten einer Gruppierung:

$$CR_1R_2R_3R_4$$

erörtert wurde, sei jetzt speciell die einfache Bindung mehrerer Kohlenstoffatome und das Auftreten mehrfacher Asymmetrie berücksichtigt.

Dafs bei einer derartigen einfachen Bindung das eine Kohlenstoffatom in einem der Eckpunkte des Tetraeders liegt, in dessen übrigen die vom anderen Kohlenstoff gebundenen Atome gedacht werden, und umgekehrt, wie Fig. 23 es darstellt, ist eine Konsequenz der stereochemischen Grundauffassung. Damit ist also eine die beiden Kohlenstoffatome verbindende Axe festgelegt, um die jedoch die weiteren an jeden Kohlenstoff gebundenen drei Gruppen beweglich sind. Verschiedene Stellungen dieser Gruppen entsprächen einer Isomerie, die bis jetzt nur ganz vereinzelt und vielleicht nicht ganz einwurfsfrei verwirklicht wurde[3]). Durchweg scheint also die gegenseitige Wirkung der an Kohlenstoff gebundenen Gruppen eine einzige bestimmte (bevorzugte), relative Lage herbeizuführen, welche dann der einzig bekannten, wirklich darstell-

Fig. 23.



[1]) Hill, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, 634. — [2]) Fischer, Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie, Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, S. 60. — [3]) Aberson, Die Äpfelsäure der Crassulaceën, Berl. Ber. 31, 1432.

Digitized by Google

baren Verbindung entspricht. Wir wollen diese Lage derart wählen, daſs die sechs an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen paarweise übereinander liegen, wie es auch Fig. 23 darstellt.

Isomerenzahl bei mehrfacher Asymmetrie. Vom gewählten Standpunkte aus vermehrt sich die Isomerenzahl durch die einfache Bindung an ein zweites Kohlenstoffatom nur, falls eine neue asymmetrische Gruppierung dadurch eingeführt wird, wie z. B. in der Verbindung vom allgemeinen Typus:

$$C(R_1 R_2 R_3) C(R_4 R_5 R_6).$$

Die Zahl der Isomeren wird in diesem Falle zwei, wegen des einen und verdoppelt wegen des andern asymmetrischen Kohlenstoffatoms, also vier. Ebenso wird, falls n derartige Kohlenstoffatome auftreten, die betreffende Zahl 2^n.

Die Gruppierung und das Verhalten dieser Isomeren wird für den Fall zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome bei Benutzung der Kekuléschen Metalldrahtmodelle ersichtlich und läſst sich durch eine geeignete Projektionsweise in der Ebene darstellen. Wählen wir dabei Fig. 23 zum Ausgange und liegen R_1, R_2, R_4 und R_5 in der Zeichenebene, so wird R_3 herein gebracht durch Drehung nach oben um eine durch $R_1 R_2$ gehende Achse und R_6 entsprechend durch Drehung nach unten um eine Achse, die durch $R_4 R_5$ geht. Es entsteht so das nachfolgende, durch Nr. 1 dargestellte Symbol und die drei Isomeren entsprechen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
R_3	R_3	R_3	R_3
R_1 C R_2	R_2 C R_1	R_1 C R_2	R_2 C R_1
R_4 C R_5	R_4 C R_5	R_5 C R_4	R_5 C R_4
R_6	R_6	R_6	R_6

Es geht aus dieser Darstellung hervor, daſs die vier Isomeren sich paarweise als 2, 3 und 1, 4 gruppieren, indem jede Gruppe zwei sich als gegenseitige Spiegelbilder verhaltende Konfigurationen umfaſst, welche also der Ausdruck optischer Antipoden sind, wie diese beim einfachen asymmetrischen Kohlenstoff auftreten. Noch übersichtlicher wird dies Verhalten, falls

Digitized by Google

man die optische Drehung, welche von jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom ausgeht, gesondert betrachtet, als A und B, resp. $-A$ und $-B$. Die Drehungen wären dann:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$A+B$	$-A+B$	$A-B=-(-A+B)$	$-A-B=-(A+B)$.

Die Verwirklichung dieser Möglichkeiten ist in einfacher Weise gegeben, falls man eine Säure und eine Base nimmt, die je in zwei entgegengesetzt optisch-aktiven Modifikationen auftreten, wie Milchsäure und Coniin. Die vier möglichen Salze entsprechen dann:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$A + B$	$-A + B$	$A - B$	$-A - B$
R.-Milchs. R.-Coniin	L.-Milchs. R.-Coniin	R.-Milchs. L.-Coniin	L.-Milchs. L.-Coniin

Als Beispiel dieser vierfachen Isomerie im einheitlichen Körper seien die Dibromzimmtsäuren gewählt:

$$C_6H_5\underline{C}HBr\underline{C}HBr.CO_2H.$$

Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind hier durch Unterstreichung angedeutet. Bekanntlich gelang es Liebermann, aus der Zimmtsäure ($C_6H_5CHCHCO_2H$) durch Addieren von Brom eine inaktive Mischung oder racemische Verbindung zu erhalten, die sich spalten liefs und so das Paar des einen Typus gab. Das zweite Paar wurde auf entsprechendem Wege beim Ausgehen von der mit Zimmtsäure isomeren Allozimmtsäure erhalten.

Inaktiver, nicht spaltbarer Typus. Eine getrennte Erörterung verlangt noch der Fall, welcher als Specialfall des oberen zu betrachten ist, indem die beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen oder Atome paarweise gleich sind, also:

$$R_1 = R_4 \qquad R_2 = R_5 \qquad R_3 = R_6,$$

wie in der Weinsäure:

$$CO_2H\underline{C}HOH\underline{C}HOHCO_2H,$$

in der:

$$R_1 = R_4 = H \qquad R_2 = R_5 = OH \qquad R_3 = R_6 = CO_2H.$$

Digitized by Google

Die vier obigen Symbole werden dann zu:

R_3	R_3	R_3	R_3
R_1CR_2	R_2CR_1	R_1CR_2	R_2CR_1
R_1CR_2	R_1CR_2	R_2CR_1	R_2CR_1
R_3	R_3	R_3	R_3

Die Drehungen entsprechen resp.:

Nr. 1 Nr. 2 Nr. 3 Nr. 4

$A-A=0 \quad -A-A=-2A \quad +A+A=+2A \quad -A+A=0,$

da in Nr. 1 die Gruppierungen an beide Kohlenstoffatome Spiegelbilder sind und also die von beiden ausgehende Drehung gleich grofs, aber entgegengesetzten Zeichens ist. Es entsteht also ein nicht spaltbarer, inaktiver Typus, Nr. 1 und 4, welcher jedoch nur durch einen einzigen Körper vertreten sein wird, da 1 und 2 durch Drehung zur Deckung zu bringen sind, also ein und denselben Körper darstellen. Die Thatsachen entsprechen bei der Weinsäure diesen Erwartungen vollkommen, indem folgende Vertreter vorliegen:

Nr. 2 und Nr. 3: Die beiden aktiven Weinsäuren, sowie Traubensäure, deren Verbindung;

Nr. 1 oder 4: Die inaktive, nicht spaltbare Weinsäure.

Mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. In diesem Falle werden mit Vorteil, statt der Kekuléschen Modelle aus Metall, diejenigen von Friedländer aus Gummi benutzt, wobei jedes Kohlenstofftetraeder durch vier central verbundene Gummiröhrchen dargestellt ist, während kleine, in diesen Schlauch hineinpassende Holzstäbchen die gegenseitigen Bindungen ermöglichen oder in Form von daran befestigten, gefärbten Kugeln die gebundenen Atome oder Atomgruppen darstellen. Drei aneinander gebundene Kohlenstoffatome, also eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

$$C(abc) \quad C(de) \quad C(fgh)$$

kommen, nach Fischers Vorschlag, durch Verbiegung von c nach oben um die Achse ab, und h nach unten um die Achse fg zum Ausdruck. Alles liegt dann in einer Ebene und läfst sich also auf dem Papier wiedergeben. Die $2^n = 2^3 = 8$ Mög-

Digitized by Google

lichkeiten für den Fall einer dreifachen Asymmetrie kommen dann, wie folgt, zur Darstellung:

Nr. 1	2	3	4	5	6	7	8
c	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*
a Cb	*a Cb*	*a Cb*	*a Cb*	*b Ca*	*b Ca*	*b Ca*	*b Ca*
c Cd	*c Cd*	*d Cc*	*d Cc*	*c Cd*	*c Cd*	*d Cc*	*d Cc*
e Cf	*f Ce*	*e Cf*	*f Ce*	*e Cf*	*f Ce*	*e Cf*	*f Ce*
h	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*

Es entstehen also wieder vier, je ein Antipodenpaar enthaltende Typen:

1,8; 2,7; 3,6 und 4,5.

Führen wir dasselbe an einem bestimmten Beispiel, den Pentosen,

$$CH_2OH(CHOH)_3COH$$

aus, und nehmen wir nur die Vertretung der Typen, so entsteht:

CH_2OH

Nr. (1, 8)	Nr. (2, 7)	Nr. (3, 6)	Nr. (4, 5)
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HCOH	HOCH

COH

Thatsächlich sind diese vier Typen durch die Arabinose, Ribose, Xylose und Lyxose vertreten, von denen Arabinose auch schon in den entgegengesetzt optisch-aktiven Modifikationen vorhanden ist, während von den drei anderen je eine Antipode fehlt.

Die bestimmte Wahl einer der vier betreffenden Formeln, z. B. für Arabinose, läfst sich dann noch durch folgende zwei Thatsachen treffen:

1. Zunächst wird Arabinose zu einer Glutarsäure oxydiert:

$$CO_2H(CHOH)_3CO_2H,$$

die aktiv ist. Damit sind die Möglichkeiten Nr. (1, 8) und Nr. (3, 6) ausgeschlossen, indem dieselben zu einer Glutarsäure mit symmetrischer Konstitution, also zum inaktiven, unspaltbaren Typus, führen würde.

Digitized by Google

2. In zweiter Linie bildet sich Glucose und Mannose aus Arabinose bei Ersatz der Gruppe:

durch

$$\begin{matrix}\mathrm{COH}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{COH},\end{matrix}$$

wobei Isomeren von der Formel $CH_2OH(CHOH)_4COH$ entstehen, indem nach Kiliani-Fischer zunächst Cyanwasserstoff addiert wird und das so entstandene Nitril in Säure und diese wiederum in Aldehyd verwandelt wird. Diese beiden Isomeren, Glykose und Mannose, werden nun durch Oxydation in die Zucker- und Mannozuckersäure übergeführt, die beide der Formel $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$ entsprechen und aktiv sind, was eben nur mit dem Typus 2, 7 vereinbar ist, welche zu den Körpern

$$\begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{CO_2H}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{CO_2H}\end{matrix}$$

führt, während 4, 5 zu folgenden Konfigurationen führen würde:

$$\begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{CO_2H}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\mathrm{CO_2H}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HOCH}\\ \mathrm{HCOH}\\ \mathrm{CO_2H}\end{matrix}$$

von denen letztere, mit symmetrischer Konstitution, einer inaktiven, nicht spaltbaren Modifikation entspricht.

Während sich also die Konfiguration, gestützt auf die notwendige Symmetrie im inaktiven, nicht spaltbaren Typus, bis in diese Einzelheiten feststellen läfst, bleibt es unentschieden, welches von den beiden Spiegelbildern, Nr. 2 oder Nr. 7, für eine gegebene Arabinose anzusetzen ist:

$$\overbrace{\mathrm{CH_2OH}}$$

Nr. 2.	Nr. 7.
HCOH	HOCH
HCOH	HOCH
HOCH	HCOH

$$\underbrace{\mathrm{COH}}.$$

Digitized by Google

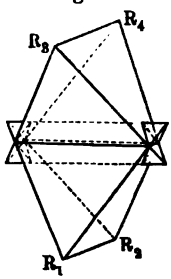
3. Doppelbindung und Ringbindung.

Die Kohlenstoffdoppelbindung läfst sich bildlich darstellen, indem zwei Tetraeder, wie in Fig. 24, zusammengefügt werden, in der also beiderseits zwei Bindungen in Anspruch genommen sind. Die übrigen vier liegen jetzt in einer Ebene und so ist die Konfiguration einer Verbindung $C(ab)C(cd)$ durch folgende Symbole darstellbar:

$$\begin{matrix} aCb \\ \| \\ cCd \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} aCb \\ \| \\ dCc \end{matrix}$$

welche gleichzeitig angeben, dafs zwei Möglichkeiten vorliegen, und zwar sowohl wenn die beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen oder Atome a und b resp. c und d voneinander verschieden oder gleich sind. Bekanntlich tritt auch in diesem Falle eine Isomerie auf, die an der Fumar- und Maleinsäure eingehender zu erörtern ist. Diese beiden Säuren, durch folgende Symbole darstellbar:

Fig. 24.



$$\begin{matrix} CO_2HCH \\ \| \\ CO_2HCH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO_2HCH \\ \| \\ HCCO_2H \end{matrix}$$

entsprechen in ihrem Verhalten dem, was sich von diesem Unterschiede in der Konfiguration erwarten läfst.

Zunächst handelt es sich hier um eine Isomerie ganz anderer Art, als beim Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Die Formeln sind symmetrisch und so ist keine optische Aktivität und Enantiomorphie in der Krystallgestalt zu erwarten; andererseits aber ebensowenig die grofse Übereinstimmung in Eigenschaften, wie specif. Gewicht, Schmelzpunkt u. s. w., welche aus der Übereinstimmung des inneren Baues bei Isomerie, wo asymmetrischer Kohlenstoff vorlag, zu erwarten war. Verfolgen wir die Differenzen weiter, so sind dieselben in sehr gutem Einklange mit der Auffassung in Bezug auf den inneren Bau. In erster Linie giebt eine der beiden Säuren, die Maleinsäure, sehr leicht ein Anhydrid:

$$\begin{matrix} HC—CO \\ | \quad >O, \\ HC—CO \end{matrix}$$

Digitized by Google

was mit der geringen Entfernung der beiden Carboxylgruppen in dem einen Symbol im Einklange steht. In zweiter Linie ist gerade diese Maleinsäure die stärkere, im Einklange mit dem Einfluſs, der vom näherliegenden Sauerstoff der einen Carboxylgruppe auf die andere ausgeübt wird. Die Dissociationskonstanten, welche mit der Stärke einer Säure im engen Zusammenhange stehen (Heft 1, S. 132), sind resp. [1]):

$$K_{Mal.} = 1{,}17 \qquad K_{Fum.} = 0{,}093.$$

Drittens ist das saure Salz der Maleinsäure schwächer als das der Fumarsäure [2]), eben weil in den Ionen dieser Salze:

$$\begin{array}{ll} HC\overline{CO_2} & HC\overline{CO_2} \\ HCCO_2H & CO_2HCH \end{array}$$

die negative Ladung der weiteren Spaltung entgegenwirkt und dies bei der Maleinsäure, als näher liegend, stärker thun wird. Die auf Grund der Inversionsgeschwindigkeit gefundene dissociierte Menge ist resp.:

v	Diss. Maleins.	Diss. Fumars.
64	0,342 Proz.	0,932 Proz.
128	0,55 „	1,52 „
256	0,918 „	2,74 „

Schliefslich noch die Bestätigung der obigen Formel bei der Oxydation in wässeriger Lösung. Mittels Permanganat entsteht aus Maleinsäure unter Hydroxylaufnahme inaktive, nicht spaltbare Weinsäure, wie zu erwarten:

$$\begin{array}{l} HCCO_2H \\ \| \\ HCCO_2H \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} OH \\ HCCO_2H \\ HCCO_2H, \\ OH \end{array}$$

während Fumarsäure dabei zu Traubensäure führt:

$$\begin{array}{l} HCCO_2H \\ \| \\ CO_2HCH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO_2HCH \\ \| \\ HCCO_2H \end{array}$$

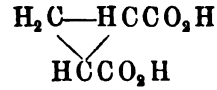
giebt

$$\begin{array}{l} OH \\ HCCO_2H \\ CO_2HCH \\ OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} OH \\ CO_2HCH \\ HCCO_2H \\ OH \end{array}$$

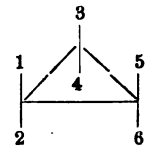
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 380. — [2]) Ibid. 25, 241.

Digitized by Google

Die Ringbindung. Es sei schliefslich noch die Schlufsfolgerung aus den stereochemischen Auffassungen bei Ringbindung und zwar für den bestimmten Fall der Trimethylendicarbonsäure erörtert:

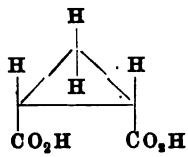


Stellen wir einen derartigen Ring folgenderweise dar:

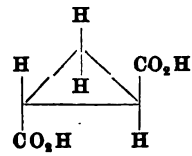


mit den sechs gebundenen Gruppen in 1 bis 6, so liegen folgende Möglichkeiten vor:

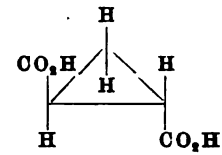
Nr. 1.



Nr. 2.



Nr. 3.



Das Symbol Nr. 1 entspricht einer symmetrischen, also inaktiven Form; die beiden Nr. 2 und Nr. 3 entsprechen unsymmetrischen Spiegelbildern, also aktiven Formen. Thatsächlich sind zwei inaktive Isomeren bekannt, von denen die eine vielleicht die ungespaltene Mischung oder racemische Verbindung von Nr. 2 und 3 darstellt.

4. Stereochemie der anderen Elemente.

Die bei Kohlenstoffverbindungen mit so vielem Erfolge durchgeführten räumlichen Betrachtungen wurden auch auf Verbindungen von anderen Elementen übertragen. Wir wollen davon jedoch hier nur dasjenige mitteilen, was sich auf stickstoffhaltige Körper bezieht.

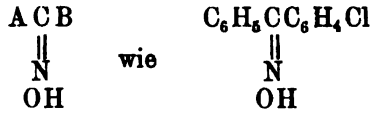
Zunächst gilt es dann, die von Le Bel angegebene Möglichkeit, auch hier, beim Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, Spaltung in optische Antipoden zu erzielen; leider stehen die diesbezüg-

Digitized by Google

lichen Versuche ganz vereinzelt da, und unsicher ist bis dahin, ob die beobachtete Aktivität der Existenz eines aktiven Ammoniumchlorids zuzuschreiben ist.

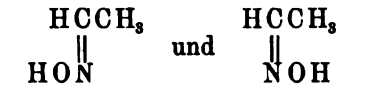
Vollkommen sichergestellt dagegen ist eine Isomerie, welche bei Körpern des Typus

auftritt, in erster Linie bei den Acetoximen, welche von einem nicht symmetrischen Keton abgeleitet sind, also bei:



und bei den Aldoximen, welche den speciellen Fall B = H vertreten, als einfachstes Beispiel Acetaldoxim:

Die zwei hier auftretenden Isomeren sind inaktiv, aber unterscheiden sich physikalisch, wie gewöhnliche Isomere, und chemisch u. a. dadurch, dafs aus der einen Verbindung leicht Wasser unter Nitrilbildung austritt, was ein Näherliegen des Hydroxyls am Wasserstoff vermuten läfst. Die Strukturdifferenz wird daher durch zwei Symbole:



veranschaulicht, welche also an diejenigen für Fumar- und Maleinsäure erinnern.

Schlufsbemerkung in Bezug auf Stereomere. Wie bei Konstitutionsbestimmung in früheren Fällen die sogenannte intramolekulare Atomverschiebung (S. 79) zu unrichtigen Schlufsfolgerungen leiten konnte und demnach eine zuverlässige Konstitutionsbestimmung mindestens auf zwei Wegen zu führen ist,

Digitized by Google

so ist auch die feinere Entscheidung der Konfiguration auf stereochemischem Gebiete denselben Bedenken unterlegen. Gerade auch auf dem Gebiete der Stereomere ist die direkte Umlagerung mehrfach beobachtet, so büfsen z. B. die aktiven Brombernsteinsäureester allmählich ihre Rotation ein, indem sie sich in Mischungen oder Verbindungen optischer Antipoden verwandeln[1]). Diese Erscheinung ist eine besonders bei Halogen-, zumal Bromverbindungen häufig eintretende und damit hängt vielleicht zusammen, dafs Reaktionen, die an derartigen Verbindungen vorgenommen werden, öfters bis dahin ganz unerwartete Resultate ergeben, unter denen wohl am merkwürdigsten die Beobachtung ist, dafs aktive Brombernsteinsäure mit Alkalien die eine Äpfelsäure liefert, dagegen mit Silberhydroxyd die optische Antipode[2]). Vorderhand sind also bei Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiete die Halogenderivate möglichst auszuschliefsen.

§. 3. Die Tautomerie.

Die Erscheinung der Tautomerie besteht darin, dafs eine Verbindung je nach dem Reaktiv, das darauf einwirkt, eine verschiedene Konstitution zu haben scheint. Beim Acetessigäther, $C_2H_3OCH_2CO_2C_2H_5$, z. B. wurde diese Eigentümlichkeit beobachtet und führte sogar zur Aufstellung von zwei Konstitutionsformeln, deren eine von Frankland vertreten wurde:

$$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5,$$

während die andere in Geuther ihren Verfechter fand:

$$H_3CC(OH) = CHCO_2C_2H_5.$$

Die erste Formel gründet sich u. a. darauf, dafs mit Kali eine Spaltung unter Bildung von Aceton:

$$H_3CCOCH_3$$

stattfindet. Die zweite steht u. a. im Einklange mit der Bildung eines Körpers:

---

[1]) Walden, Berl. Ber. 31, 1416. — [2]) Derselbe, ibid. 31, 1416.

Digitized by Google

$$H_3CC = CHCO_2C_2H_5$$
$$\quad\quad |$$
$$\quad\quad N(C_2H_5)_2,$$

bei Einwirkung von Diäthylamin, $HN(C_2H_5)_2$.

Die Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens wurde schon von Laar[1]) in einer Bewegung des Wasserstoffatoms gesucht, wie es nachstehendes Schema erläutert:

$$H_3CCCH \quad CO_2C_2H_5$$
$$\quad O \quad\quad \uparrow$$
$$\quad\quad \leftarrow H$$

Neuerdings wird hervorgehoben[2]), dafs die Tautomerie einer Mischung zweier, in chemischem Gleichgewichte befindlichen Isomeren entspricht. Im Grunde genommen decken sich diese beiden Auffassungen, nur ist erstere die molekularmechanische Auffassung des in letzterer formulierten Thatbestandes. Wir wollen also die Thatsachen vorführen, welche diese letztere Formulierung begründen.

Zunächst liefsen sich in einzelnen Fällen die bei einem Körper vermuteten Isomerien bei einem nahe verwandten Körper auffinden. Wilhelm Wislicenus[3]) gelang dies z. B. beim mit dem Acetessigäther verwandten Formylphenylessigäther. Erhalten aus ameisensaurem und phenylessigsaurem Äthyl:

$$HCO_2C_2H_5 + C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5 = HCOC(C_6H_5)HCO_2C_2H_5 + C_2H_5OH,$$

verhält der betreffende Körper sich als hydroxylhaltig, entsprechend:

$$HCOH = C(C_6H_5)CO_2C_2H_5,$$

giebt z. B. mit cyansaurem Phenyl, $OCNC_6H_5$, ein Additionsprodukt. Beim Schmelzen dieses Körpers (unscharf zwischen 60° und 70°) ist eine Änderung eingetreten; das Erstarren bleibt aus und der nunmehr auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Körper hat zwar dieselbe Molekulargröfse beibehalten, färbt sich jedoch jetzt mit Eisenchlorid, und verhält sich wie ein Aldehyd, wird

[1]) Berl. Ber. 18, 648; 19, 730. — [2]) J. Traube, ibid. 29, 1715. — [3]) Ibid. 28, 767; Guthzeit, ibid. 31, 2753.

Digitized by Google

also als „Aldoform“ bezeichnet (vorher „Enolform“) und durch die Formel:

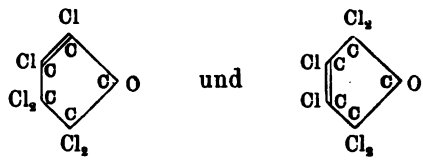
$$HCOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$$

dargestellt. Die Rückverwandlung bewirkt kohlensaures Kali, in dem die feste Verbindung sich unmittelbar löst, die flüssige dagegen langsam wohl unter Umwandlung, wie denn auch nach Behandlung mit Säure und Ausschütteln mit Äther die Enolform zurückgewonnen wird. Es sei hinzugefügt, dafs die beiden Formeln ihre Bestätigung noch darin finden könnten, dafs die erstere Verbindung in zwei Isomeren, wie Fumar- und Maleinsäure, möglich ist:

$$\begin{matrix} HCOH \\ \| \\ C_6H_5C\,CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} HOCH \\ \| \\ C_6H_5C\,CO_2C_6H_5, \end{matrix}$$

während die zweite, als ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltend, in optische Antipoden zu spalten wäre.

Als zweiter Beitrag zur Klärung des Verhaltens tautomerer Verbindungen ist Küsters Nachweis anzuführen[1]), dafs thatsächlich eine in chemischem Gleichgewichte befindliche Mischung auf dem Wege der teilweisen Umwandlung zu erhalten ist. Es handelt sich dabei um Hexachlorketopentan, C_5Cl_6O, das in zwei Isomeren erhaltbar ist, die als β- und γ-Verbindung unterschieden wurden, mit den mutmafslichen Konstitutionsformeln:



Thatsächlich unterscheidet sich die β-Verbindung, indem sie mit Anilin ein in Alkohol wenig lösliches Anilid giebt, was zur Feststellung der quantitativen Mischungsverhältnisse herangezogen wurde.

Beim Erwärmen findet bei beiden Isomeren eine Umwandlung statt, die zu einer in chemischem Gleichgewichte befindlichen Mischung führt, die alle Merkmale einer tautomeren Verbindung aufweist. Die Entstehung dieser Mischung wurde bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 161.

Digitized by Google

210½° verfolgt. Bestimmte Mengen von β-Pentan wurden während bestimmter Zeit (t) erhitzt und nach plötzlichem Abkühlen ermittelt, welcher Theil (x) in γ-Pentan verwandelt war. Folgende Tabelle enthält das Resultat:

t (in Stunden)	x	$-\frac{1}{t}\log.(1-2{,}591\,x)$
0	0	—
1	0,046	0,0551
3	0,114	0,0507
5	0,173	0,0516
6	0,206	0,0552
8	0,255	0,0566
12	0,304	0,0561
18	0,352	0,0588
22	0,387	—
23	0,386	—

Die schliefslich entstandene Menge von 0,386 γ-Pentan war auch diejenige 0,387, welche nach sechzehnstündigem Erhitzen eines reinen γ-Pentans bei 210½° zurückblieb, und der Reaktionsgang entspricht der Gleichung, welche bei einer derartigen Verwandlung sich erwarten läfst:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) - k_1 x,$$

also zwei in entgegengesetztem Sinne verlaufende, unimolekulare Vorgänge. Im Endzustande ist dann:

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \text{also} \quad k(1-x) = k_1 x$$

und, da:

$$x = 0{,}386 \quad \text{wird} \quad k_1 = 1{,}591\,k,$$

also:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-2{,}591\,x),$$

wonach

$$-\frac{1}{t}\log(1-2{,}591\,x)$$

konstant sein mufs, was der dritten Kolumne der obigen Tabelle entspricht.

Es sei hinzugefügt, dafs eine ähnliche Bildung von Mischungen zweier im Gleichgewicht befindlichen Isomeren von Walden in der

Digitized by Google

Autoracemisierung beobachtet ist. Der aktive Brombernsteinsäureäthyläther z. B. büfst allmählich und spontan seine Aktivität ein, indem er sich schliefslich in eine Mischung oder eine Verbindung von optischen Antipoden verwandelt. Die Umwandlungsgleichung wird hier durch die Gleichheit der entgegengesetzten Reaktionen wesentlich vereinfacht werden und da:

$$k = k_1$$

sich umgestalten zu:

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - 2x).$$

Höchst eigentümlich ist schliefslich das Verhalten, welches der Acetessigäther zeigt, wahrscheinlich infolge einer gegenseitigen Verwandlung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur abspielt. Die Erscheinung wurde hauptsächlich von R. Schiff[1]) genauer verfolgt. Derselbe schliefst auf Grund der Bildung von zwei Isomeren:

$H_3CCOCHCO_2C_2H_5$ und $H_3CCOH = CCO_2C_2H_5$
$C_6H_5CHNHC_6H_5$ $C_6H_5CHNHC_6H_5$

Schmelzp. 78° Schmelzp. 103°

mit Hülfe von Benzalanilin:

$$C_6H_5CH = NC_6H_5,$$

dafs der Acetessigäther eine Mischung von zwei Isomeren ist:

$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5$ und $H_3CCOH = CHCO_2C_2H_5$,

also die resp. Keto- und Enolform. Diese Auffassung bestätigte sich, indem nicht bei jedem Präparate die beiden isomeren Benzalanilinderivate in gleicher Menge erhalten wurden, sondern ein von Kahlbaum bezogenes sich als reine Enolform, ein anderes von Marquardt sich als Mischung herausstellte.

Auf derartige Änderungen weisen auch die Bestimmungen von Traube[2]) hin, welcher eine langsame Änderung des specifischen Gewichtes feststellte:

1,02443 . . . . . 15 Min. nach Destillation,
1,02467 . . . . . 20 Stunden später,

[1]) Berl. Ber. 31, 603. — [2]) Ibid. 29, 1715. Siehe besonders auch Schaum, ibid. 31, 1964.

Digitized by Google

welche mit einer Änderung im Verhalten gegenüber Eisenchlorid Hand in Hand ging. In äthylalkoholischer Lösung war die Erscheinung noch frappanter:

0,85906 . . . . . nach 10 Minuten,
0,85963 . . . . . „ 1¼ Stunden,
0,86072 . . . . . „ 20 „
0,86066 . . . . . „ 8 Tagen,

in Chloroform blieb dieselbe aus:

1,42277 . . . . . nach 10 Minuten,
1,42273 . . . . . „ 4 Stunden.

Es fragt sich jedoch, ob in alkoholischer Lösung nicht ein Vorgang im Sinne

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5OH = 2\,CH_3CO_2C_2H_5$$

stattgefunden hat.

Während also die jüngsten Thatsachen darauf hinweisen, dafs eine tautomere Verbindung einer im Gleichgewichte befindlichen Mischung von zwei Isomeren entspricht, kann hinzugefügt werden[1]), dafs eine derartige Erscheinung nur bei flüssigen oder gelösten Körpern zu erwarten ist. Im festen Zustande entspricht entweder die eine oder die andere Form dem Gleichgewichte, und nur bei der Umwandlungstemperatur sind beide nebeneinander möglich. Gelöst oder flüssig dagegen verschieben sich die Gleichgewichte mit der Temperatur allmählich und ist also eine im Gleichgewichte befindliche Mischung in einem gröfseren Temperaturintervall möglich. Im allgemeinen wird also wohl die Lösung eines festen Isomerenpaares in der Umgebung der Umwandlungstemperatur sich tautomer verhalten.

Hieran knüpft sich die Bemerkung, dafs die Erscheinung der Tautomerie, wie jede auf Atombewegung beruhende, beim absoluten Nullpunkte zum Verschwinden kommen mufs. Dies entspricht der eben betonten Thatsache, dafs der feste Zustand Tautomerie ausschliefst. Lange vor dem absoluten Nullpunkte sind wohl sämtliche tautomere Verbindungen fest geworden.

[1]) Knorr, Berl. Ber. 30, 2389.

Digitized by Google

III. Die Molekulargruppierung.

(Die Polymorphie.)

Während die Polymerie durch die Verschiedenheit der Molekulargröfse und die Isomerie durch diejenige des Molekularbaues erklärt wurde, bleibt noch ein dritter Unterschied in Eigenschaften zu berücksichtigen, welcher dadurch charakterisiert ist, dafs er durch Übergang in den amorphen, d. h. flüssigen oder Gaszustand, also beim Schmelzen, Verdampfen und Lösen zum Verschwinden kommt. Als Beispiel seien hier die rhombische und monosymmetrische Form des Schwefels angeführt, von denen gerade neuerdings noch bewiesen wurde, dafs sie bei Übergang in Lösung zu demselben Molekül S_8 führen[1]); daneben stellen sich die von Lehmann untersuchten verschieden krystallisierten Modifikationen des Ammoniumnitrats u. s. w.; schliefslich die vielen polymorphen Mineralien, wie Kalkspat und Arragonit.

Es liegt nahe, die hier erwähnte Verschiedenheit auf eine Differenz in der Molekulargruppierung zurückzuführen, gerade weil beim Verschwinden dieser Gruppierung und Übergang in den amorphen Zustand auch die Verschiedenheit aufhört. Eben dadurch ist die polymorphe Verwandlung der physikalischen Zustandsänderung des Schmelzens und Erstarrens am meisten verwandt; bekanntlich wird hier eine Molekularorientierung zerstört oder geschaffen, während bei polymorpher Umwandlung aus der einen die andere entsteht. Und so ist es, falls man physikalische und chemische Isomerie voneinander unterscheidet, wohl am geeignetsten, die Polymorphie als physikalische Isomerie aufzufassen, die Isomerie und Polymerie dagegen, welche das gemeinsam haben, dafs beide auf einer Änderung im Molekül beruhen, als chemische Isomerie. Der Ausdruck Allotropie bezieht sich dann auf Isomerieerscheinungen bei den Elementen, unabhängig davon, ob sie, wie beim Ozon (O_3) und Sauerstoff (O_2),

[1]) Aronstein und Meihuizen, S. 51.

Digitized by Google

auf Polymerie oder beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel auf Polymorphie beruhen.

Als allgemeine Bemerkung sei hinzugefügt, dafs, wie schon früher (S. 74) erwähnt wurde, die Erscheinung der Polymerie und Isomerie auf anorganischem Gebiete eine seltene ist, und so sind die hier angetroffenen Differenzen bei gleicher Zusammensetzung fast sämtlich als Polymerieerscheinungen aufzufassen. Eigentümlich ist gerade, dafs die grofse Hartnäckigkeit, mit der bei organischen Verbindungen ein innerer Molekularzustand, der doch schliefslich nicht dem Gleichgewichte entspricht, beibehalten bleibt, welche Eigenschaft den anorganischen Verbindungen meistens abgeht, sich hier wieder im hartnäckigen Festhalten der erhaltenen Molekülgruppierung zeigt. Bei der eingehenden Behandlung sind zwei Gesichtspunkte mafsgebend. Zunächst wollen wir die Gesetze der gegenseitigen Umwandlung polymorpher Körper vorführen. In zweiter Linie seien die Details in Bezug auf die Molekulargruppierung erwähnt.

§. 1. Gesetze, welche die gegenseitige Umwandlung polymorpher Körper beherrschen.

Wir können die diesbezüglichen Gesetzmäfsigkeiten aus den beiden Thatsachen herleiten, dafs es sich bei polymorphen Körpern erstens um feste Körper von gleicher Zusammensetzung handelt, und zweitens, dafs bei Übergang in Dampf, Lösung und geschmolzenen Zustand die Verschiedenheit beider Modifikationen fortfällt.

Wir haben jedoch bei der nachfolgenden Entwickelung der Gleichgewichtsverhältnisse zu berücksichtigen, dafs die gegenseitige Umwandlung der Modifikationen, speciell bei den polymorphen Mineralien, wie Kalkspat und Arragonit, einfach ausbleibt und es sich also in einem der beiden Fälle um einen Zustand scheinbaren Gleichgewichtes (Heft 1, S. 232) handelt, der auch durch Berührung mit der anderen Modifikation nicht aufgehoben wird und auch nicht auf äufserst langsam vor sich

Digitized by Google

gehende Verwandlung zurückzuführen ist. Es liegt nahe, diese Starrheit mit der verhältnismäfsig grofsen Härte der Mineralien in Zusammenhang zu bringen.

Stellen wir jetzt die Hauptsätze in Bezug auf gegenseitige Verwandlung zusammen; dieselben beziehen sich in erster Linie auf diejenigen Fälle von Polymorphie, in denen eine gegenseitige Verwandlung, sei es durch Berührung mit anderen Modifikationen, langsam im einen oder anderen Sinne vor sich geht. Wir können in diesem Falle offenbar von einer stabilen Modifikation sprechen und die andere als metastabil bezeichnen.

A. Die stabile Modifikation mufs die kleinere Löslichkeit und die kleinere Tension aufweisen.

Die Notwendigkeit dieses Satzes geht daraus hervor, dafs nur unter diesen Umständen, sowohl in Berührung mit Lösungsmitteln durch Vermittelung der Lösung als durch Vermittelung des Dampfes, eine Umwandlung der metastabilen in die stabile Modifikation stattfinden mufs. Beim umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse würde diese Umwandlung im umgekehrten Sinne vor sich gehen können bei geeigneter Anwendung des Lösungsmittels; die direkte Umwandlung würde dann die Möglichkeit der Vollführung eines Kreisprozesses in sich schliefsen, was einem Perpetuum mobile gleichkäme. Eine direkte Bestätigung dieser gröfseren Löslichkeit metastabiler Modifikationen wurde z. B. bei den beiden Modifikationen des Magnesiumchloridoktohydrats gegeben[1]), wie der folgenden Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht:

$MgCl_2 . 8H_2O_\alpha$ (stabil) $MgCl_2 . 11{,}43\,H_2O$ (— 16,8°)
$MgCl_2 . 8H_2O_\beta$ (metastabil) $MgCl_2 . 11{,}04\,H_2O$ (— 16,8°).

B. Die stabile Modifikation mufs den höheren Schmelzpunkt aufweisen.

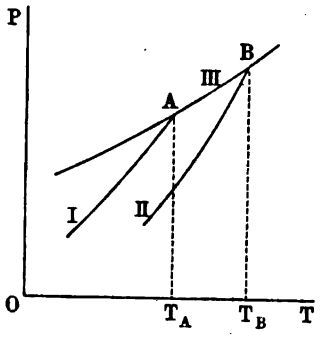
Tragen wir die Maximaltension P der beiden Modifikationen I und II als Funktion der Temperatur in Fig. 25 auf, so ent-

[1]) van't Hoff, Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 87.

Digitized by Google

spricht I, die höhere Maximaltension, nach obigem dem metastabilen Zustande. Wird jetzt noch als dritte Kurve III eingetragen, welche die Maximaltension des geschmolzenen Körpers darstellt, so entsprechen offenbar die Schnittpunkte *A* und *B* mit I und II den resp. Schmelzpunkten der beiden Modifikationen, und wie ersichtlich, weist *A*, der Schmelzpunkt der metastabilen Form, auf eine tiefere Temperatur. So ist z. B. für Benzophenon 48° der Schmelzpunkt der stabilen, 26° derjenige der metastabilen Modifikation.

Fig. 25.



C. Möglichkeit einer Umwandlungstemperatur.

Wie ganz allgemein bei kondensierten Systemen, muſs auch bei polymorphen Modifikationen die Verwandlung, falls sie überhaupt eintritt, sich vollständig vollziehen. Die Richtung, in der sie stattfindet, kann jedoch von der Temperatur abhängen, wie sich

Fig. 26.

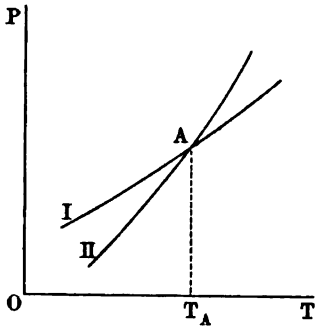
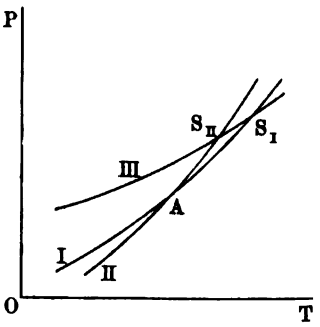


Fig. 27.



dies aus Betrachtung der Tensionskurven ergiebt. Weisen dieselben, I und II für die resp. Modifikationen, einen Schnittpunkt *A* auf (Fig. 26), so wird unterhalb der diesem Schnittpunkte *A*

Digitized by Google

entsprechenden Temperatur T_A die Modifikation, auf die sich II bezieht, aus der anderen entstehen; oberhalb dieser Temperatur ist die Sachlage umgekehrt und beim Überschreiten dieser Temperatur findet also eine totale Umwandlung statt, wie beim rhombischen Schwefel oberhalb 95,6°, wo derselbe sich in monosymmetrischen Schwefel verwandelt. Lehmann hat vorgeschlagen, denjenigen Modifikationen, wie die des Schwefels, für den eine Umwandlungstemperatur besteht, enantiotrop zu nennen; die andere, wie Benzophenon, bei der nur Umwandlung im einen Sinne vor sich geht, bezeichnet er als monotrop. Offenbar kann letztere Erscheinung dadurch bedingt sein, dafs die Umwandlungstemperatur oberhalb der Schmelzpunkte beider Modifikationen liegt, und so stellt Fig. 27 (a. v. S.) Enantiotropie dar, während Fig. 25 der Monotropie entspricht; in beiden Figuren beziehen sich I und II auf die Tension der beiden Modifikationen, III auf diejenige der geschmolzenen Substanz.

D. Liegt eine Umwandlungstemperatur vor, so entsteht die bei niederer Temperatur stabile Modifikation aus der anderen unter Wärmeentwickelung.

Die Tensionsverhältnisse, wie in Fig. 26 dargestellt, ergeben dies sofort unter Hinzuziehung des zweiten Hauptsatzes in der Form:

$$A V dP = q \frac{dT}{T}.$$

Hier ist V die Volumzunahme bei Verdampfung, also wesentlich das Dampfvolum; dasselbe ist bei der Umwandlungstemperatur für beide Modifikationen gleich, indem dieselben dort gleiche Maximaltension aufweisen. Wie die Figur ergiebt, ist weiter:

$$dP_{II} > dP_{I},$$

wo II sich auf die bei niederer Temperatur stabile Modifikation bezieht; also:

$$q_{II} > q_{I} \quad \text{oder} \quad q_{II} - q_{I} = R$$

positiv.

Digitized by Google

Da nun aber q_{II} und q_{I} resp. den latenten Verdampfungswärmen der stabilen und metastabilen Modifikation entsprechen, ist $q_{II} - q_{I} = R$ die Wärme, entwickelt bei Bildung der ersteren aus der zweiten; die bei tiefer Temperatur stabile Modifikation bildet sich also aus der anderen unter Wärmeentwickelung.

Sehr eingehend wurde dieser Satz illustriert durch die Versuche von Bellati und Romanese an Ammoniumnitrat[1]): Dasselbe erstarrt bei 168° regulär, wird dann bei 124° rhomboëdrisch, unter einer Wärmeentwickelung von 11,86 Cal. pro Kilogramm; bei $82^1/_2{}^0$ rhombisch unter Abgabe von 5,33 Cal.; bei 31° rhombisch mit anderem Achsenverhältnis unter Abgabe von 5,02 Cal.

E. Polymorphe Modifikationen haben ein konstantes, dem Quotienten der Maximaltensionen entsprechendes Löslichkeitsverhältnis, falls es sich um Lösungsmittel handelt, die so wenig aufnehmen, dafs die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendbar sind.

Diese Beziehung geht aus von der Anwendung der Gleichung (Heft 1, S. 29):

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{Q}{2T^2},$$

welche die Konzentration der Lösung oder des Dampfes mit der Wärme Q verbindet, die bei Aufnahme eines Kilogrammmoleküls in Lösung oder bei dessen Verdampfung (ohne äufsere Arbeitsleistung) absorbiert wird.

Für die zwei polymorphen Körper haben wir:

$$\frac{dlC_{I}}{dT} = \frac{Q_{I}}{2T^2}$$

und

$$\frac{dlC_{II}}{dT} = \frac{Q_{II}}{2T^2},$$

[1]) Lehmann, Molekularphysik, S. 159.

Digitized by Google

somit

$$\frac{d l\, C_{II}/C_{I}}{dT} = \frac{Q_{II} - Q_{I}}{2\,T^2} = \frac{R}{2\,T^2},$$

wo R die Umwandlungswärme ist.

Integriert entsteht:

$$\int d l\, C_{II}/C_{I} = l\, C_{II}/C_{I} = \int \frac{R\,dT}{2\,T^2} + \text{Konst.}$$

Die Konstante ist dadurch gegeben, dafs die Umwandlungstemperatur P diejenige ist, bei der die Konzentrationen C_{II} und C_{I} gleich sind, also:

$$l\, C_{II}/C_{I} = \int_{T}^{P} \frac{R\,dT}{2\,T^2}.$$

Hierin ist aber das zweite Glied unabhängig vom Lösungsmittel eine konstante Gröfse, die nur von der Umwandlungswärme R abhängt und auch ungeändert bleibt, falls C_{II} und C_{I} sich auf den Dampf beziehen, also deren Quotient demjenigen der Maximaltensionen entspricht.

Dieser Satz, der z. B. für die Schwefelmodifikationen und für Kalkspat und Arragonit leicht zu prüfen wäre, behält bei noch weiter auseinander liegenden Isomeren, die beim Übergange in Lösung nicht identisch werden, noch eine gewisse Anwendbarkeit. Carnelley und Thomsen[1]) fanden bei isomeren Benzolderivaten (Para- und Metanitranilin) folgende zwei empirische Sätze:

1. Von isomeren Verbindungen hat die mit dem tieferen Schmelzpunkte die gröfsere Löslichkeit.

2. Das Löslichkeitsverhältnis ist unabhängig vom Lösungsmittel.

Letzterer Satz entspricht wörtlich unserer Schlufsfolgerung in Bezug auf Lösungen. Ersterer entspricht der oben ebenfalls erwähnten gröfseren Tension, also tieferem Schmelzpunkte bei gröfserer Löslichkeit.

Wie zu erwarten, besitzt jedoch das hier gefundene, da es sich nicht auf polymorphe Substanzen bezog, keine allgemeine

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1888, p. 782.

Digitized by Google

Gültigkeit, und so fanden Walker und Wood[1]) z. B. für Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoësäure in Wasser und Benzol folgende Löslichkeiten:

	Ortho	Meta	Para	$\frac{\text{Ortho}}{\text{Meta}}$	$\frac{\text{Meta}}{\text{Para}}$
Wasser	0,264	1,337	0,765	0,197	1,75
Benzol	0,97	0,0121	0,0052	80,2	2,33

§. 2. Die eigentliche Molekulargruppierung.

Die Beantwortung der Frage nach der Molekulargruppierung stellt zwei wesentlich verschiedene Aufgaben, indem einerseits die gegenseitige Lage von Molekül zu Molekül zu berücksichtigen ist, andererseits aber auch die Orientierung des Moleküls in seiner Umgebung. Um ein bestimmtes Beispiel zu wählen, nehmen wir das Oxyd des Magnesiums, den Periklas (MgO); dessen Moleküle sind zunächst in einer bestimmten, dem regulären Systeme entsprechenden Anordnung zu denken. Dann aber fragt es sich, ob eine die Atome Magnesium und Sauerstoff verbindende Linie etwa einer der Achsen des regulären Systems parallel gerichtet ist, oder vielleicht der Richtung einer Oktaëderkante entspricht u. s. w.

Diese beiden Aufgaben werden im Nachfolgenden getrennt behandelt, als:

A. Die gegenseitige Lage der Molekülcentra im krystallinischen Gefüge.

B. Die Molekularorientierung im Krystall.

A. Die gegenseitige Lage der Molekülcentra im krystallinischen Gefüge.

1. Das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie[2]) (F. C. Neumann).

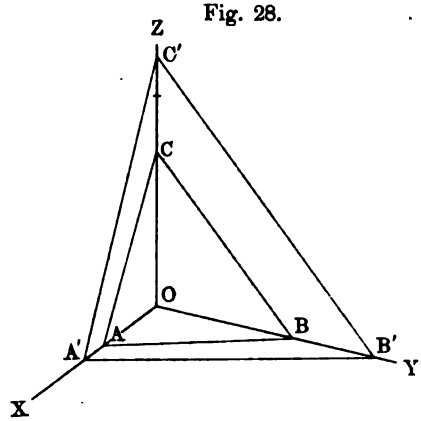
Die Beobachtung lehrt, dafs normal ausgebildete Krystalle die Form von Polyëdern haben, deren ebene Begrenzungsflächen

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, S. 618. — [2]) Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., Leipzig 1894.

Digitized by Google

einander unter bestimmten Winkeln schneiden, während die Gröfse dieser Flächen von zufälligen Umständen abhängt. Die Krystallform eines Körpers ist daher durch die Winkel, d. h. durch die gegenseitige Stellung der Flächen, von welchen er begrenzt ist.

Fig. 28.



bedingt. In Bezug auf diese Stellung zeigt nun aber die Beobachtung weiter, dafs dieselbe durchaus nicht jeder Möglichkeit entsprechen kann, sondern dafs ein Krystallpolyëder in seiner Form dem nachfolgenden Satze gehorcht, der gewöhnlich als „Satz der rationalen Indices" benannt wird.

Dieser Satz sagt aus, dafs durch vier nicht parallele, an einem Krystall vorkommende Ebenen die Stellung der sämtlich weiter an diesem Krystall möglichen Ebenen bestimmt ist. In welcher Weise zeigt sich am besten, falls, wie in Fig. 28, drei der vier Ebenen durch einen Punkt O als resp. XOY, YOZ und ZOX verlegt werden, die vierte als ABC. Die Stellung einer fünften Ebene, etwa $A'B'C'$, ist nun dadurch bedingt, dafs das Verhältnis der sog. Indices:

$$\frac{OA'}{OA} : \frac{OB'}{OB} : \frac{OC'}{OC}$$

nur ganzen Zahlen, etwa

$$m : n : p \quad \text{z. B. } 2 : 3 : 5$$

entsprechen kann, also rational ist.

Zur Beschreibung einer Krystallform genügt es also, eine geeignete Wahl von vier Ebenen des Krystalles zu treffen, die Winkel:

$$ZOY = \alpha, \quad ZOX = \beta, \quad YOX = \gamma$$

als sog. Achsenwinkel und das Verhältnis:

$$OA : OB : OC = a : b : c$$

als sog. Achsenverhältnis anzugeben, wobei also durch fünf Elemente der ganze Krystall bestimmt ist.

Digitized by Google

2. Versuch zur Erklärung des geometrischen Grundsatzes durch Anordnung der Molekülcentra (Frankenheim, Bravais).

Eine sehr einfache, auch aus anderen später zu erwähnenden Gründen wahrscheinliche Auffassung in Bezug auf die Krystallstruktur, giebt vom obigen geometrischen Satz eine plausibele Deutung. Dieselbe besteht in der Annahme einer regelmäfsigen Anordnung der Krystallcentra, derart, das dieselbe im ganzen Krystall gleich und parallel ist. Wie oben die Stellung von vier nicht parallelen Ebenen des Krystalles, so ist jetzt die Lage von vier nicht in einer Ebene liegenden Molekülcentra 1, 2, 3 und 4 (Fig. 29) für den weiteren Ausbau genügend. Den Achsenwinkeln entsprechen dann die Winkel zwischen den Richtungen von a, b und c, das Achsenverhältnis ist das der Längen a, b und c. Der Anforderung, dafs die Gruppierung um Punkt 4 z. B. dieselbe ist wie um Punkt 1 und mit jener parallel, wird dann Genüge geleistet, indem zunächst von 2 aus in einer Richtung und Entfernung resp. parallel und gleich b ein Punkt 5 gedacht wird. Ebenso kommen in 6, 7 und 8 weitere drei, und so entsteht ein sog. Elementarparallelepiped. Dasselbe entwickelt sich dann zu einem regelmäfsigen Punktsystem (Fig. 30), indem auf der Linie a in gleicher Entfernung a neue Punkte aufgetragen werden u. s. w. Eine derartige Anordnung der Molekülcentra würde den Verhältnissen eines krystallinischen Gefüges entsprechen [1]).

Fig. 29.

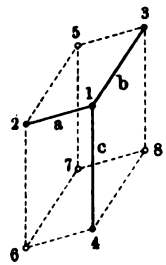
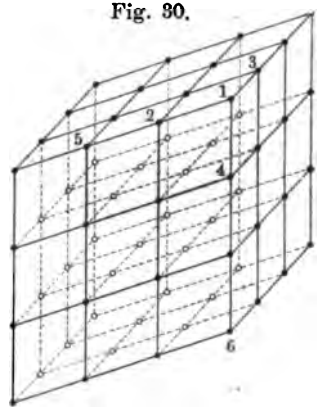


Fig. 30.



Sind jetzt die Grenzebenen des Krystalles Flächen, in denen die Molekularcentra enthalten sind, so können dieselben z. B. durch

[1]) Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., 1894, S. 248.

Digitized by Google

2, 3 und 4 gehen, durch 1, 2, 3, durch 1, 2, 4 und durch 1, 3, 4. Bei jeder anderen Wahl, z. B. 3, 5, 6, ist nun das rationale Verhältnis der Indices offenbar erfüllt, indem jeder Index einer von 1 ausgehenden Punktreihe mit bestimmter Zahl von Punktentfernungen entspricht.

3. Symmetrieverhältnisse der Krystalle.

Sowie ein Krystall nicht jede Form haben kann, so sind auch die Symmetrieverhältnisse dieser Formen beschränkt, und aus dem obigen Grundsatze der geometrischen Krystallographie wurden von Hessel und Gadolin sämtliche thatsächlich beobachtete Verhältnisse abgeleitet. Vollständig läfst sich diese Ableitung hier nicht wiedergeben [1]), nur läfst sich nachweisen, wie das Gesetz der rationalen Indices die Symmetriemöglichkeit einschränkt. Gehen wir dazu auf Fig. 28 zurück, so ist zunächst klar, dafs Symmetrie nicht vorhanden zu sein braucht, was der Existenz des unsymmetrischen Systems entspricht.

Eine Symmetrieebene kann vorhanden sein, ist jedoch in deren Lage bedingt; geht dieselbe z. B. durch ZOX, so würde schon die zu ABC symmetrische Ebene zwar auf OX und OZ, im allgemeinen aber nicht in Bezug auf OY einen rationalen Index haben; Nebenbedingung dazu ist, dafs OY senkrecht steht auf der XOZ-Ebene. Damit ist z. B. die Möglichkeit der monoklinen Systeme gegeben.

Eine Symmetrieachse kann vorhanden sein, d. h. eine Linie, nach deren Drehung um einen bestimmten, weniger als 360° betragenden Winkel der Krystall eine seiner ursprünglichen Stellung identische Lage einnimmt. Entspricht dieselbe z. B. OZ der Fig. 28, so wird dem Satz der rationalen Indices Genüge geleistet, falls $XOY = 90^0$ und $OA = OB$ sind. Derartige Achsen sind jedoch, eben auf Grund dieses Satzes, gewissen Bedingungen untergeordnet; sie können nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählig sein, d. h. dafs die Form durch eine Drehung um resp. je 180°, 120°, 90° oder 60° in die der ursprünglichen Lage entsprechende

[1]) Groth, l. c. S. 311.

Digitized by Google

Stellung zwei-, drei-, vier- oder sechsmal zurückkehrt. Damit ist z. B. die Möglichkeit der rhombischen, trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Systeme gegeben.

Eine dritte Möglichkeit ist die, dafs der Krystall durch Drehung in eine seiner ursprünglichen Lage symmetrische Stellung zurückkommt; er hat dann eine sog. Achse und Ebene der zusammengesetzten Symmetrie.

Unter Berücksichtigung des Satzes von den rationalen Indices entwickeln sich so den Thatsachen vollkommen entsprechend 32 Klassen, die in den sieben Krystallsystemen untergebracht werden können:

I. Triklines System.

1. Holoëdrie. Beispiel: Unterschwefligsaures Calcium ($S_2O_3Ca . 6H_2O$).

2. Hemiëdrie: Eine zweizählige Achse und eine dazu senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Beispiel: *d*-Monostrontiumtartrat, $Sr(C_4H_5O_6)_2\,2H_2O$.

II. Monoklines System.

1. Hemimorphie: Eine zweizählige Symmetrieachse. Beispiel: Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

2. Hemiëdrie. Beispiel: Eine Symmetrieebene. Tetrathionsaures Kali ($S_4O_6K_2$).

3. Holoëdrie: Eine Symmetrieebene und eine dazu senkrechte zweizählige Symmetrieachse. Beispiel: Schwefel (S_8).

III. Rhombisches System.

1. Hemiëdrie: Drei zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Beispiel: Magnesiumsulfat ($SO_4Mg . 7H_2O$).

2. Hemimorphie: Eine zweizählige Achse und zwei ihr parallele, einander unter 90° schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Struvit ($PO_4MgNH_4 . 6H_2O$).

3. Holoëdrie: Drei zu einander senkrechte Symmetrieebenen und drei zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Beispiel: Schwefel (S_8).

IV. Tetragonales System (eine vierzählige Achse).

1. Sphenoïdische Tetartoëdrie: Eine zur vierzähligen Achse

Digitized by Google

senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

2. Hemimorphe Hemiëdrie. Beispiel: Wulfenit (MoO_4Pb).

3. Sphenoïdische Hemiëdrie: Wie Klasse 1; überdies zwei in der zusammengesetzten Symmetrieebene gelegene, zu einander senkrechte, zweizählige Symmetrieachsen, zwei Symmetrieebenen, welche einander in der vierzähligen Achse schneiden und die Winkel der zweizähligen Achse halbieren. Beispiel: Kupferkies ($CuFeS_2$).

4. Trapezoëdrische Hemiëdrie: Vier zweizählige Achsen in der zur vierzähligen Achse senkrechten Ebene. Beispiel: Nickelsulfat ($SO_4Ni.6H_2O$).

5. Pyramidale Hemiëdrie: Eine zur vierzähligen Achse senkrechte Symmetrieebene. Beispiel: Scheelit (WO_4Ca).

6. Hemimorphe Holoëdrie: Vier in der vierzähligen Achse sich schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Silberfluorid ($AgF.H_2O$).

7. Holoëdrie: Aufser den vorigen eine Symmetrieebene und vier zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur vierzähligen Achse. Beispiel: Zinnstein (SnO_2).

V. Trigonales System (Dreizählige Symmetrieachse).

1. Hemimorphe Tetartoëdrie. Beispiel: Natriumperjodat ($JO_4Na.3H_2O$).

2. Rhomboëdrische Tetartoëdrie: Die dreizählige Achse ist zugleich die sechszählige Achse der zusammengesetzten Symmetrie. Beispiel: Dioptas (SiO_4CuH_2).

3. Trapezoëdrische Tetartoëdrie: Drei zweizählige Achsen in einer Ebene senkrecht zur dreizähligen. Beispiel: Quarz (SiO_2).

4. Bipyramidale Tetartoëdrie: Eine Symmetrieebene senkrecht zur dreizähligen Achse. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

5. Hemimorphe Hemiëdrie: Drei in der dreizähligen Achse sich schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Turmalin.

6. Rhomboëdrische Hemiëdrie: Aufser den vorigen drei zweizählige Symmetrieachsen in der zur dreizähligen senkrechten Ebene. Beispiel: Korund (Al_2O_3).

Digitized by Google

7. Bipyramidale Hemiëdrie: Wie 5; überdies noch eine Symmetrieebene und sechs zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur dreizähligen Achse. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

VI. Hexagonales System (sechszählige Symmetrieachse).

1. Hemimorphe Hemiëdrie. Beispiel: Nephelin ($Si_9O_{34}Al_8Na_8$).

2. Trapezoëdrische Hemiëdrie: Sechs zweizählige Achsen in einer Ebene senkrecht zur vierzähligen. Beispiel: Weinsaures Antimonylbaryum + Kaliumnitrat $(C_4H_4O_6SbO)_2Ba.NO_3K$.

3. Pyramidale Hemiëdrie: Eine Symmetrieebene senkrecht zur sechszähligen Achse. Beispiel: Chlorapatit $(PO_4)_3ClCa_5$.

4. Hexagonale Hemimorphie: Sechs sich in der sechszähligen Achse schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Jodsilber (AgJ).

5. Holoëdrie: Wie 4; überdies eine Symmetrieebene und sechs zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur sechszähligen Achse. Beispiel: Beryll $(SiO_3)_6Al_2Be_3$.

VII. Kubisches System.

1. Tetartoëdrie: Drei gleichwertige, zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen und vier, ebenfalls gleichwertige, dreizählige, gegen jene gleich geneigt. Beispiel: Natriumchlorat (ClO_3Na).

2. Plagiëdrische Hemiëdrie: Drei gleichwertige, zu einander senkrechte vierzählige Symmetrieachsen, vier dreizählige wie vorher, endlich sechs zweizählige, welche den Winkel zweier vierzähliger halbieren. Beispiel: Cuprit (Cu_2O).

3. Pentagonale Hemiëdrie: Wie 1; überdies drei Symmetrieebenen, senkrecht zu den zweizähligen Achsen. Beispiel: Pyrit (FeS_2).

4. Tetraëdrische Hemiëdrie: Symmetrieebene wie 1; überdies sechs Symmetrieebenen, welche die Winkel der Symmetrieebenen der vorigen Klasse halbieren. Beispiel: Zinkblende (ZnS).

5. Holoëdrie: Drei zu einander senkrechte vierzählige, gleichwertige Symmetrieachsen, vier dreizählige und sechs zweizählige, wie vorher; aufserdem sämtliche Symmetrieebenen der Klasse 3 und 4. Beispiel: Bleiglanz (PbS).

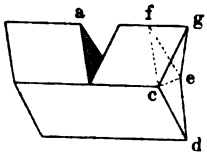
Digitized by Google

4. Sohncke's Punktsysteme.

Die von Bravais und Frankenheim unter Annahme der gleichen und parallelen Anordnung im ganzen Krystall erhaltenen regelmäfsigen Raumgitter genügen zwar dem Satze der rationalen Indices, erlauben jedoch nicht die oben angeführten sämtlichen 32 Formenklassen zu erhalten; sie führen zwar zu sieben Systemen, jedoch nur zu vierzehn Klassen [1]).

Im Jahre 1879 hat Sohncke [2]) die betreffende Auffassung ausgedehnt, unter Verwerfung der in ihr enthaltenen einschränkenden Annahme, dafs nicht nur eine gleiche, sondern auch eine parallele Anordnung um jedes Molekül im Krystall besteht. Letzteres ist mit Rücksicht auf die thatsächlichen Beobachtungen an Krystallen nicht notwendig, oder vielmehr ganz bestimmt durchaus nicht immer der Fall. Entscheidend ist z. B. in dieser Hinsicht die Beobachtung von Baumhauer an Kalkspat. Legt man ein prismatisch geformtes Spaltungsstück (Fig. 31) mit einer stumpfen Kante horizontal fest auf (am besten in eine entsprechend geschnittene Rinne eines Holzbrettchens), so dafs die lange Diagonale *ce* der rechten Endfläche *cdef* desselben ebenfalls horizontal ist, setzt im Punkte *a* die Schneide eines Messers rechtwinklig zur oberen Kante auf und drückt sie allmählich in den Krystall ein, so verschiebt sich der rechts von dem Messer befindliche Teil desselben in der Weise, dafs er, wenn die Schneide des Messers bis zu den mittleren Kanten eingedrungen ist, genau die Form eines entgegengesetzt liegenden halben Rhomboëders angenommen hat. Der in neuer Stellung befindliche Teil des Kalkspats ist physikalisch vollkommen homogen, die Spaltungsebene jedoch, früher parallel *ced*, jetzt parallel *ceg*.

Fig. 31.



Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit einer zwar um jedes Molekül herum gleichen, aber nicht notwendig parallelen Lage, kommt Sohncke zu 65 (nach Erweiterung durch Schön-

[1]) Sohncke, Pogg. Ann. 1867, 132, 75. — [2]) Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur, Leipzig.

Digitized by Google

flieſs und Fedorow zu 230) regelmäſsigen Punktsystemen, welche im allgemeinen aus mehreren congruenten, ineinander gestellten Raumgittern bestehen. Sie zerfallen nach ihrer Symmetrie in die gleichen sieben Systeme, wie die Raumgitter, und liefern genau dieselben 32 Klassen krystallographisch möglicher Formen wie das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie [1]).

5. Das Grundgesetz der physikalischen Krystallographie.

Entspricht also die Sohncke'sche Theorie einerseits den geometrischen Verhältnissen der Krystalle, so erlaubt sie andererseits einen Versuch zur Erklärung des physikalischen Verhaltens. Die Symmetrie der äuſseren Form wird auf diejenige des inneren Baues zurückgeführt und erklärt ohne weiteres, daſs die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften sich mit derjenigen der äuſseren Form deckt, was bekanntlich der Inhalt vom Grundsatze der physikalischen Krystallographie ist.

Als Beispiel sei die Härte des Steinsalzes gewählt. Dieselbe zeigt drei gleiche Minima in den Richtungen der Achsen (Kanten des Kubus) und vier gleiche Maxima senkrecht zu den Oktaëderflächen; die Figur, welche die Härte in sämtlichen Richtungen um einen Punkt durch entsprechend lange Linien darstellt, hat die Symmetrie der Kubusform, also drei zu einander senkrechte Symmetrieebenen und sechs weitere, welche durch deren Schnittlinien gehen und die rechten Winkel der ersten drei Symmetrieebenen halbieren.

6. Molekülverbindungen.

Eine Schluſsbemerkung sei hinzugefügt. Die auf dem Boden der Lösungstheorie gewonnene Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung führt zu dem Resultat, daſs die Molekulargröſse meistens dem aus chemischen Rücksichten kleinst möglichen Werthe entspricht. Auch bei Krystallen scheint, soweit die Theorie der festen Lösungen (S. 62) angewendet wurde, kein höherer Molekularkomplex eine Rolle zu spielen. Befremdend ist daneben die

[1]) Groth 268, 277.

Digitized by Google

Thatsache, dafs dennoch in den Hydraten, z. B. $Na_2SO_4.10H_2O$, Moleküle vorzuliegen scheinen, welche eine sehr hohe Komplexität aufweisen. Dieselben scheinen jedoch auf den Krystallzustand beschränkt, und mit Sicherheit sind hochmolekulare Flüssigkeitsmoleküle nicht nachgewiesen; vielmehr zeigt alles auf Zerfall derartiger Hydrate in Lösung hin. Die ineinander gedachten Raumgitter in Sohncke's Punktsystemen erlauben nun eine Auffassung derartiger Hydrate, wobei die verschiedenen Moleküle verschiedenen Gittern entsprechen könnten. Wichtig ist in dieser Hinsicht die Thatsache, dafs einige derartige Hydrate ihr Wasser verlieren können ohne Zerfall des Krystallbaues und nur unter Abänderung der inneren physikalischen Eigenschaften; sie nehmen das Wasser unter Rückkehr in den ursprünglichen Zustand wieder auf. Mallard[1]) und Klein[2]) beobachteten diese Erscheinung an gewissen wasserhaltigen Silikaten, den Zeolithen. Neuerdings wurde dieselbe Erscheinung von Tammann[3]) bei Platindoppelcyanüren aufgefunden, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich zwischen $MgPtCy_4$ 6,25 und 6,8 H_2O ohne Formverlust ändert.

B. Die Orientierung der Moleküle im Krystall.

1. Beziehungen zwischen Symmetrie bei Krystall und Molekül.

Da die Anwendung der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern es schon jetzt im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht hat, dafs der feste Zustand nicht durch hochmolekulare Beschaffenheit charakterisiert ist (S. 62), so liegt auch der Weg frei, die Konfiguration des Moleküls, wie sie sich nach früher entwickelten Methoden ergab (S. 82), mit der Krystallform in Beziehung zu bringen, speciell mit der Anordnung der Moleküle in regelmäfsigen Punktsystemen (S. 133), welche von dieser Form in plausibeler Weise eine molekularmechanische Erklärung giebt.

[1]) Bull. de la Soc. minéral. de France 5, 255. — [2]) Zeitschr. f. Krystallographie 9, 38. — [3]) Buxhoevden u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1897, 319; Wied. Ann. 1897, 16. Siehe auch Rinne, Neues Jahrb. Mineral. 1899, I, S. 1; Joannis, Compt. rend. 109, 965; 110, 238.

Digitized by Google

Von den diesbezüglichen Versuchen sei zunächst dasjenige mitgeteilt, das sich auf die Symmetrieverhältnisse im Molekül und Krystallbau bezieht. Das Hauptergebnis ist die schon von Pasteur betonte Notwendigkeit, dafs ein aus nichtsymmetrischen gleichartigen Molekülen aufgebautes Ganze niemals Symmetrie aufweisen kann. Was sich zu seiner Zeit nicht scharf formulieren liefs, ist seit Entwickelung der Stereochemie handgreiflich nahe gelegt[1]). Nehmen wir eine nichtsymmetrische Gruppierung, wie man dieselbe bei Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffs annimmt, z. B. in Ammoniumbimalat:

$$CO_2HCH_2\underline{C}HOHCO_2NH_4,$$

in welchem man sich jetzt die vier verschiedenen Atomkomplexe oder Atome CO_2HCH_2, H, OH, CO_2NH_4 in tetraëdrischer Gruppierung um das durch Unterstreichung bezeichnete Kohlenstoffatom gelagert denkt (Fig. 16, S. 97); eine wie auch regelmäfsige Anordnung derartiger Gebilde kann niemals zu einem symmetrischen Ganzen führen. So ist auch die Krystallform des betreffenden Salzes (Fig. 18, S. 98) eine durch das Auftreten der Hemipyramide, vorn links oben und rechts unten, hinten rechts oben und links unten, sich unsymmetrisch gestaltende rhombische Form. Mag auch die äufsere Form in derartigen Fällen nicht immer die Abwesenheit der inneren Symmetrie verraten, so sind anderweitige Merkmale dieser Asymmetrie in Aetzfiguren u. s. w. vorhanden[2]).

Ist das Molekül symmetrisch, so kann die Anordnung im Krystall dennoch zu einem unsymmetrischen Ganzen führen, wie es beim Quarz (SiO_2) z. B. der Fall ist, dessen Molekularkonstitution, wie es die Dreiatomigkeit wahrscheinlich macht und wie es auch aus der Inaktivität in geschmolzenem Zustande hervorgeht, eine symmetrische ist. Gerade für diesen Fall wurde von Sohncke[3]) eine Krystallstruktur ausgearbeitet, die vom Auftreten der beiden enantiomorphen, also nicht symmetrischen Spiegelbildformen des Quarzes Rechenschaft giebt, sowie

---

[1]) Becke, Min. u. petrogr. Mitteilungen von Tschermack, 10, 414; 12, 256. — [2]) Siehe die Diskussion Traube, Walden. Berl. Ber. 29, 1692, 2447; 30, 98, 288. — [3]) Groth, Physik. Krystallographie 1894, 262.

Digitized by Google

auch von deren entgegengesetzter und gleicher optischer Aktivität. Man denke sich zunächst drei Raumgitter, in welchen die Teilchen nach dem trigonalen Prisma (Fig. 32) angeordnet sind, so ineinander gestellt, wie es Fig. 33, auf die Basis des letzteren projicirt, darstellt: Punkt 1 liefert durch eine Drehung von 120° um die in der Mitte des Dreiecks 123 errichtete Normale, verbunden mit einer gleichzeitigen Schiebung parallel der letzteren, den Punkt 2; dieser liefert durch die gleiche Schraubung den Punkt 3; endlich giebt die Wiederholung derselben Bewegungen einen vierten Punkt, dessen Projektion aber mit 1 zusammenfällt u. s. w. Denken wir uns durch die drei Projektionen 123 einen Kreis gezogen und diesen als Basis eines senkrecht zur Zeichnungsebene stehenden Cylinders, so ist ersichtlich, dafs die Teilchen auf dem Mantel desselben in einer Spirale angeordnet sind, welche rechts gewunden ist (wie ein Pfropfenzieher), wenn Punkt 3 doppelt so hoch als 2 über der Ebene von 1 liegt, dagegen links, wenn 3 doppelt so tief als 2 unter der Ebene 1 liegt. Diesen entgegengesetzten Sinn zeigen beide Spiralen, gleichviel ob sie von oben oder von unten betrachtet werden; eine rechts- und eine linksgewundene derartige Spirale können nicht zur Deckung gebracht werden; da die eine das Spiegelbild der anderen ist, nennt man sie spiegelbildlich gleich oder enantiomorph (gegensätzlich gestaltet).

Fig. 32.

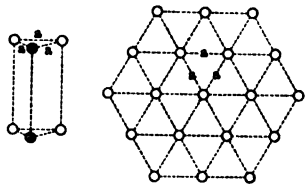
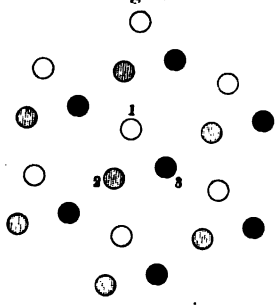


Fig. 33.



Schliefslich kann auch die Symmetrie, falls im Molekül vorhanden, durch Anordnung im Krystall gehoben werden[1]). Zwei zu einander symmetrisch gestellte, auf gleicher Basis ruhende viereckige Pyramiden, falls sie der Form des Halboktaëders ent-

[1]) Siehe u. a. Barlow, Zeitschr. f. Kryst. 1898.

Digitized by Google

sprechen, können zum Oktaëder werden und so die Symmetrie des regulären Systems erhalten mit neun Symmetrieebenen, während die einzelnen Moleküle deren nur vier aufwiesen.

Die etwa im Molekül vorhandene Symmetrie kann also durch Anordnung im Krystall ebensowohl gehoben wie vermindert werden; für eine gröfsere Zahl von Verbindungen, wobei die entgegengesetzten, resp. die Symmetrie hebenden und herabdrückenden Einflüsse einander zum Teil wohl aufheben, trifft demnach die Bemerkung von Buys-Ballot zu, dafs der einfacheren Zusammensetzung, also der gröfseren Symmetrie im Molekül, durchwegs die gröfsere Symmetrie der Krystallform entspricht: Folgende Tabelle erlaubt einen diesbezüglichen Überblick [1]):

Zusammensetzung	Elemente	zweiatomig	dreiatomig	vieratomig
Zahl der Körper	40	67	68	20
Regulär	50 Proz.	68½ Proz.	42 Proz.	5 Proz.
Hexagonal	35 „	19½ „	11 „	35 „
Tetragonal	5 „	4½ „	19 „	5 „
Rhombisch	5 „	3 „	23½ „	50 „
Monoklin	5 „	4½ „	3 „	5 „
Triklin	0 „	0 „	1½ „	0 „
Mittlere Symmetrie . . .	8,4	7,9	6,2	4,7

Als Ausdruck des Gesamtverhaltens ist die mittlere Symmetrie gewählt, erhalten durch Multiplikation des jeweiligen Prozentsatzes mit der Zahl der Symmetrieebenen, resp. 9, 7, 5, 3, 1, 0, und Teilung der Summe dieser Produkte durch 100. Wie alle statistischen Beziehungen haben auch diese den Nachteil, bei Anwendung im speciellen Fall öfters im Stich zu lassen.

2. Einflufs der Änderungen im Molekül auf die Krystallform.

Im Vorhergehenden wurde auf die direkte Beziehung zwischen Symmetrie oder Nichtsymmetrie im Molekül und Krystall Nachdruck gelegt. Eine zweite Forschungsrichtung wandte sich dem Einflufs zu, den Änderungen im Molekül auf diejenige der Form ausüben. Nehmen wir zunächst die kleinsten Änderungen, die beim Gleichbleiben des Moleküls nur in deren geänderter

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 1, 548.

Digitized by Google

Orientierung oder relativen Lage im Krystall sich als Erscheinung der Polymorphie äufsern. Ein Anhaltspunkt zur Beurteilung der Beziehung zwischen Molekularkonfiguration und Krystallbau ist hier offenbar gegeben, indem die gleiche Konfiguration zu zwei verschiedenen Gebilden wird. Die auf diesem Gebiete gesammelten Beziehungen sind jedoch bis jetzt rein empirischer Natur und gipfeln in der allerdings wichtigen Erkennung, dafs bei Änderung der Krystallform im polymorphen Körper öfters sehr auffallende Gleichheit in Winkel- und Achsenverhältnissen zu beobachten ist[1]). Führen wir als Beispiel an:

Kaliumnitrat, Kaliumsulfat und Kalkspat, die alle hexagonal, also mit einem Prismenwinkel von 60° auftreten können, bieten in deren daneben möglichen rhombischen Formen Prismenwinkel, die wenig von 60° verschieden sind und zwar von resp. 60° 36′, 59° 36′ und 63° 44′.

Basisches Kupfernitrat, $Cu_2(OH)_3NO_3$, das rhombisch auftritt, mit dem Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}9217:1:1{,}1562,$$

verwandelt sich in eine monokline Form mit dem fast gleichen Verhältnis:

$$a:b:c = 0{,}919:1:1{,}1402$$

und einem von 90° nur wenig verschiedenen Achsenwinkel:

$$\beta = 94° 33'.$$

Schliefslich noch das Silikat $H_2Mg_{19}Si_8O_{34}F_4$, welches auftritt, rhombisch als Humit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:4{,}4013,$$

monoklin als Chondrodit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:3{,}1438 \qquad \beta = 90°$$

und monoklin als Klinohumit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:5{,}6588 \qquad \beta = 90°.$$

Diese Formengleichheit bei Änderung der Struktur würde sich vielleicht noch schärfer ausprägen, falls man den Formen-

[1]) Arzruni's Zusammenstellung in Graham-Otto 1893, 74.

Digitized by Google

vergleich und die Volumbeziehungen nicht bei gewöhnlicher, sondern bei der Umwandlungstemperatur durchführt, da hier beide Formen gerade gleiche Stabilität aufweisen, die in mechanischen Beziehungen ihren Grund haben mag. Jedenfalls ist schon jetzt hervorzuheben, dafs bei dieser Beziehung zwischen beiden Formen die Möglichkeit der Verwandlung ohne Störung des inneren Zusammenhanges sich anknüpft. Beim Boracit z. B. tritt gegen 266° der Übergang in die reguläre Form ein, ohne jeden Verlust der Durchsichtigkeit und nur unter plötzlicher Änderung der optischen Eigenschaften, resp. Verschwinden der Doppelbrechung.

Eine zweite tiefer gehende Änderung im Molekül bringt die isomere Verwandlung. Entsprechend der begleitenden, meistens vollständigen Änderung der Symmetrieverhältnisse im Molekül entspricht dieselbe einer totalen Abänderung des Krystallbaues ohne bis dahin nachgewiesene Beziehungen. In einem Falle liegt jedoch bekanntlich die Sache anders und zwar bei den Stereomeren mit asymmetrischem Kohlenstoff. Die beiden Isomeren weisen hier bekanntlich eine Konfigurationsdifferenz auf, die durch die Fig. 16 und 17, S. 97, als enantiomorphe Spiegelbilder dargestellt wird. Eine völlig entsprechende, ebenfalls enantiomorphe Differenz in der Krystallform geht damit parallel, wie es die Fig. 18 und 19, S. 98, für die beiden entgegengesetzt aktiven Ammoniumbimalate darthun.

Beim Übergange von aktiver Verbindung zum Racemat, wobei also enantiomorphe Moleküle zusammentreten, ist auch im Krystall die Enantiomorphie meistens aufgehoben. In den bisher untersuchten Fällen stellten sich dann naheliegende Achsenverhältnisse heraus:

Kaliumbitartrat, $KC_4H_5O_6$,

Rhombisch $a:b:c = 0{,}7168:1:0{,}7373$.

Kaliumbiracemat, $(KC_4H_5O_6)_2$,

Triklin $a:b:c = 0{,}7053:1:0{,}7252$,

$\alpha = 88°36'$ $\beta = 102°22'$ $\gamma = 87°16'$,

also auch wenigstens zwei Achsenwinkel nicht weit von 90° entfernt.

Digitized by Google

Ist hiermit eine auffallende Beziehung zwischen Konfiguration des Moleküls und Krystallbau klargelegt, so wird dieselbe wohl noch eklatanter hervorgehoben durch die Isomorphieverhältnisse, deren Bedeutung bekanntlich Mitscherlich in das rechte Licht gerückt hat. Dafs zwei Körper, wie Kaliummagnesiumsulfat und Rubidiumcadmiumsulfat, wiewohl von ganz verschiedener Zusammensetzung:

19,4 Proz.	Kalium,	29,2 Proz.	Rubidium,
6 „	Magnesium,	19,3 „	Cadmium,
15,9 „	Schwefel,	11 „	Schwefel,
55,7 „	Sauerstoff,	38,5 „	Sauerstoff,
3 „	Wasserstoff,	2 „	Wasserstoff,

dieselbe monokline Krystallform besitzen, welche überdies eine so grofse Ähnlichkeit im inneren Bau aufweist, dafs sich vollkommen einheitliche Mischkrystalle bilden können, in denen die eine Verbindung die andere zum Teil ersetzt hat, ist wohl einer der schlagendsten Beweise dafür, dafs die molekularmechanische Auffassung beider Verbindungen, die ganz analoge Formeln

$$K_2Mg(SO_4)_2\,6H_2O \quad \text{und} \quad Rb_2Cd(SO_4)_2\,6H_2O$$

besitzen, der wirklichen Sachlage, wenn auch nur bildlich, sehr nahe kommt.

Eben auf diesem Boden der Isomorphie scheinen sich die Betrachtungen zu entwickeln, welche einen tieferen Einblick in die Strukturverhältnisse der Krystalle erlauben.

In erster Linie kommt hier die von Groth eingeleitete Forschung über die sogenannte Morphotropie in Betracht, d. h. die kleinen Änderungen der Form, welche trotz bestehender Isomorphie durch Zusammensetzungsänderung veranlafst werden. Folgende Bestimmungen von Topsöe liefern dazu ein Beispiel; sämtliche Verbindungen sind hexagonal:

$NR_4Cl\,.\,5\,HgCl_2$	$a:c$
$R_4 = (CH_3)_3H$	1 : 1,1075
$R_4 = (CH_3)_4$	1 : 1,1002
$R_4 = (CH_3)_2(C_2H_5)_2$	1 : 1,0855
$R_4 = (C_2H_5)_4$	1 : 1,0512
$R_4 = (C_3H_7)_3H$	1 : 1,029
$R_4 = (C_2H_5)_2H_2$	1 : 1,025
$R_4 = (C_2H_5)_3H$	1 : 1,017
$R_4 = (C_2H_5)H_3$	1 : 0,9955

Digitized by Google

Tiefer gehende Änderungen zeigen sich schon im nachstehenden Falle[1]):

$PtCl_4 . 2NR_4Cl$	System	Achsenverhältnis	β
$R_4 = (CH_3)_4$	regulär	—	—
$R_4 = (CH_3)_3C_2H_5$	„	—	—
$R_4 = (CH_3)_2(C_2H_5)_2$ . . .	tetragonal	1 : 1,0875	—
$R_4 = (CH_3)(C_2H_5)_3$ . . .	„	1 : 1,0108	—
$R_4 = (C_2H_5)_4$	monoklin	0,9875 : 1 : 0,9348	90° 46′

Hier hat der formverändernde Einfluſs das Krystallsystem abgeändert, jedoch nahezu unter Beibehalt von Achsenverhältnis oder -Winkel. Offenbar handelt es sich hier um eine Di- resp. Trimorphie und hat die morphotrope Wirkung die Umwandlungstemperatur geändert, so daſs z. B. beim Tetramethylderivat bei gewöhnlicher Temperatur die reguläre, beim Dimethyldiäthylderivat dagegen die tetragonale Form die stabilere ist.

Noch weiter zum Ziel führen die neuen Untersuchungen von Tutton[2]) und von Muthmann[3]), welche schon einigen Einblick in die Lage des Moleküls im Krystall erlauben. Entnehmen wir der letzteren Arbeit die Daten, welche sich auf die tetragonalen Phosphate und Arseniate beziehen, an denen Mitscherlich gerade die Isomorphie erkannte:

Substanz	Molekularvol.	$a : c$	a	c
KH_2PO_4	58,246	1 : 0,664	1	0,664
KH_2AsO_4	62,822	1 : 0,6633	1,026	0,683
$NH_4H_2PO_4$	64,17	1 : 0,7124	1,009	0,719
$NH_4H_2AsO_4$	68,842	1 : 0,7096	1,031	0,732

Wir sehen zunächst aus diesen Daten, daſs bei isomorphen Verbindungen eine gleiche Differenz in der Zusammensetzung eine gleiche Differenz im Volum ergiebt, indem die Differenz des Molekularvolumens, d. h. Molekulargewicht geteilt durch Dichte:

für As — P beim Kaliumsalz 4,576
„ Ammoniumsalz . . . 4,672

beträgt, und

für NH_4 — K beim Phosphat 5,924
„ Arseniat . . . . . 6,02.

[1]) Arzruni, l. c. 233. — [2]) Chem. Soc. Journ. Trans. 1893, 337; 1894, 628; 1896, 344. — [3]) Zeitschr. f. Krystallographie 1894.

Digitized by Google

Dann aber, und das ist das Hauptergebnis, bleibt beim Ersatz von Phosphor durch Arsen das Achsenverhältnis nahezu ungeändert, während es beim Ersatz von Kalium durch Ammonium um ein Bedeutendes wechselt. Berechnen wir, zum schärferen Ausdruck dieses Verhaltens, die Dimensionen des tetragonalen Grundparallelepipedes, indem wir für Kaliumphosphat die Werte

$$a = 1 \quad \text{und} \quad c = 0{,}664$$

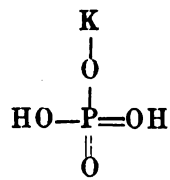
beibehalten. Der Inhalt ist dann $^1/_2 a^2 c$ und also:

$$a^2 c \ (= 0{,}664) : a_1{}^2 c_1 = 58{,}246 : 62{,}822$$
$$a_1 : c_1 = 1 : 0{,}6633,$$

wo a_1 und c_1 sich auf das Grundparallelepiped des Kaliumarseniats beziehen. Es ergiebt sich dann:

$$a_1 = 1{,}026 \qquad c_1 = 0{,}683.$$

Für die anderen Salze sind die Werte in der vierten und fünften Kolumne angeführt. Es ergiebt sich daraus, dafs durch Ersatz von Kalium durch Ammonium im wesentlichen nur eine Vergrößerung der Höhe c vom Grundparallelepiped erfolgt, um resp. 0,055 und 0,049, während a sich nur unwesentlich ändert, um resp. 0,009 und 0,005. Eintritt von Arsen statt Phosphor ändert dagegen nicht nur c um resp. 0,019 und 0,013, sondern auch a um 0,026 und 0,022. Der Gedanke liegt daher nahe, dafs bei Annahme der Konfiguration:



die durch K—O—P=O gehende Linie der Richtung der Hauptachse, also c entspricht und Vergrößerung bei K, durch Eintreten von NH_4, die Hauptachse verlängert, während Vergrößerung bei P, durch Eintreten von As, eine allseitige Dimensionsvermehrung zur Folge hat.

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Lagerung der Atome im Raume

von **J. H. van 't Hoff.**

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit einem Vorwort

von **Dr. Johannes Wislicenus,**

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Mit 19 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 4 ℳ, geb. 4,60 ℳ

Ansichten über die organische Chemie.

Von **Dr. J. H. van 't Hoff.**

gr. 8. geh. Zwei Theile in einem Bande. Preis 16 ℳ 80 ₰

Das optische Drehungsvermögen

organischer Substanzen

und dessen praktische Anwendungen

bearbeitet von

Dr. H. Landolt,

Professor der Chemie an der Universität zu Berlin.

Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner, Dr. F. Schütt, Dr. L. Berndt, Dr. T. Posner.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geb. in Calico 18 ℳ, in Halbfranz 19 ℳ.

Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Von Prof. Dr. **H. Erdmann**

in Halle.

Mit 276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. gr. 8. Preis geb. 18 ℳ.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Erster Band. **Physikalische und theoretische Chemie.**

Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage.

= Vollständig erschienen. =

Erste Abtheilung: Physikalische Lehren von Prof. Dr. A. Winkelmann. Mit Holzstichen und einer farbigen Tafel. Preis 13 ℳ

Zweite Abtheilung: Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie von Prof. Dr. A. Horstmann. Preis 13 ℳ

Dritte Abtheilung: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von Prof. Dr. A. Arzruni, Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. G. Krüss und Dr. H. Krüss, Dr. W. Marckwald, Prof. Dr. R. Přibram, Dr. E. Rimbach, Dr. O. Schönrock, herausgegeben von Prof. Dr. H. Landolt. Preis 18 ℳ

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von

Eilhard Wiedemann und **Hermann Ebert.**

Vierte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 366 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 10 ℳ, geb. 11 ℳ.

Kurzes

Lehrbuch der organischen Chemie

von **Prof. Dr. A. Bernthsen,**

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Siebente Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Eduard Buchner,

Professor an der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 ℳ, geb. 10,80 ℳ.

Tabellarische Uebersicht der Mineralien

nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet

von **P. Groth.**

Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage.

4. geh. Preis 7 ℳ.

Ausführliches Lehrbuch

der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

Geh. Regierungsrath,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Erster Band. **Anorganische Chemie.** Vierte vermehrte Auflage. Mit Holzst. und 1 farbigen Spectraltafel. gr. 8. Preis geh. 20 ℳ, geb. 22 ℳ.

Zweiter Band. **Organische Chemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 35 ℳ, geb. 37,50 ℳ.

Roscoe-Schorlemmer's

Kurzes Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von

Sir Henry E. Roscoe, L. L. D., F. R. S.,

Professor emerit. der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester

und

Dr. Alexander Classen,

Geheimer Regierungsrath, Professor für anorganische Chemie und Elektrochemie an der Königlichen technischen Hochschule, Aachen.

Elfte vermehrte Auflage. Mit 73 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. 8. Preis geh. 7 ℳ 50 ₰, geb. 8 ℳ 50 ₰.

Digitized by Google

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

—

DRITTES HEFT

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EIGENSCHAFTEN UND ZUSAMMENSETZUNG

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1900

Digitized by Google

Chem 3.08.93 2

HARVARD COLLEGE
JUN 2 1900
LIBRARY.

Strecker fund
(3)

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Digitized by Google

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit über „Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung“ giebt die Vorlesungen wieder, die von mir als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ im Winter- und Sommersemester 1898/99 an der Universität Berlin abgehalten wurden. Sie schliefst sich als drittes und letztes Heft an das erste und zweite über resp. „Chemische Dynamik“ und „Statik“ an, ist jedoch möglichst selbständig gehalten und bringt die Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften zur Konstitution, jedoch mit gewissen Einschränkungen. Einige dieser Beziehungen sind derart scharf und zuverlässig, dafs sie gerade zur Bestimmung der Konstitution dienen; dieselben gehören dann wesentlich in Heft II. Andere haben bis dahin einen so überwiegend empirischen Charakter, dafs sie vorderhand mehr der systematischen Chemie angehören.

Auf dem Gebiet der physikalischen Eigenschaften haben wir uns deshalb auf dasjenige beschränkt, was sich direkt oder indirekt mit den sogenannten Zustandsgleichungen in Zusammenhang bringen läfst.

Digitized by Google

Handelt es sich dabei auch nicht um eine scharf zuverlässige physikalische Grundlage, wie es in Heft I die Thermodynamik war, und in Heft II die Grenzgesetze für den verdünnten Zustand, so bietet doch dieser Standpunkt einen Einblick in viele annähernde Gesetzmäfsigkeiten.

Bei den Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Konstitution haben wir uns möglichst auf diejenigen Eigenschaften beschränkt, welche sich leicht zahlenmäfsig zum Ausdruck bringen lassen.

Dafs die ersten Hefte dieser Vorlesungen sich bereits französischer und englischer Übersetzung erfreuen, dürfte auch für dieses letzte Heft eine Empfehlung sein.

Es ist mir schliefslich eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. W. Meyerhoffer und J. J. van Laar für die Durchsicht und Ausbesserung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Charlottenburg, im Dezember 1899.

J. H. van 't Hoff.

Digitized by Google

INHALTSVERZEICHNIS DES DRITTEN TEILES.

Seite

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise 1

Dritter Teil.

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Inhalt und Einteilung 3
I. **Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung** 4
§. 1. Raumverhältnisse 5
A. Die colligativen Beziehungen 6
1. Zustandsgleichungen 6
Allgemeines 6
Qualitative Prüfung der Zustandsgleichung 9
Quantitative Prüfung der Zustandsgleichung 11
2. Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung. Konstantes Verhältnis zwischen theoretischem und kritischem Volum 12
3. Übereinstimmende Zustände 15
4. Die gerade Mittellinie 18
5. Volum beim absoluten Nullpunkt 20
6. Das Flüssigkeitsvolum bei niederen Temperaturen 22
B. Die additiven und konstitutiven Beziehungen 24
1. Das Volum beim absoluten Nullpunkt 24
2. Das kritische Volum 25
3. Volum beim Siedepunkt 26
4. Das Volum bei der gewöhnlichen Temperatur 28
5. Der von der Materie eingenommene Raum und die Zwischenräume 30
6. Das Lösungsvolum 32
§. 2. Druckverhältnisse 35
A. Forderungen der Zustandsgleichung 35
B. Empirische Beziehung und Molekulargewicht 37

Digitized by Google

Seite

§. 3. Temperaturverhältnisse 39
A. Der kritische Koeffizient 39
B. Der Siedepunkt 41
1. Additive Beziehungen 41
a) Gleichheit der Siedepunkte von Isomeren 43
b) Siedepunktssteigung mit der Molekulargröfse 43
c) Gleichen Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen gleiche Siedepunktsdifferenzen 44
d) Verbindungen von mehr oder weniger flüchtigen Elementen 44
e) Molekulargewicht und Siedepunkt 44
2. Konstitutive Einflüsse 45
a) Siedepunktssteigung unter Einfluſs kräftiger Affinitäten 46
Anhäufung von negativen Gruppen oder Atomen . . 46
b) Einfluſs der Molekularsymmetrie 47

§. 4. Kalorische Verhältnisse 48
A. Die latente Dampfwärme 48
B. Die specifische Wärme 51
1. Specifische Wärme der idealen Gase 51
2. Specifische Wärme von Flüssigkeiten 54
3. Differenz der specifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf 56
4. Specifische Wärme der festen Körper 57
α) Die Regel von Dulong und Petit 57
β) Anwendung der specifischen Wärme bei Atomgewichtsbestimmung 59
γ) Additiver Charakter der specifischen Wärme fester Körper (Neumanns Regel) 60
δ) Theoretische Darlegungen 61

§. 5. Kapillarität und Oberflächenspannung 62
A. Beobachtungen 62
B. Molekulargewicht und Oberflächenspannung 64
Die Oberflächenspannung 65
Einfluſs der Temperatur 66
Beziehung zum Molekulargewicht 67
C. Theoretische Beziehungen 68

§. 6. Die optischen Verhältnisse 69
A. Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex 70
B. Einfluſs der Wellenlänge 70
C. Einfluſs der Körperdichte 71
D. Additive Beziehungen 72
E. Die Dielektricitätskonstante 75

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung 78

§. 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, die sie in einfachen binären Verbindungen zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein 79

Digitized by Google

Seite

A. Der chemische Charakter der wichtigsten Elemente in deren einfachen Verbindungen 80
1. Der positive oder Metall-, der negative oder Metalloidcharakter 80
2. Die Wärmeentwickelung bei einfachen Umwandlungen . . 82
3. Fähigkeit zur Selbstbindung 86
4. Geschwindigkeit der Umwandlungen 87
Zusammenfassung 89
B. Affinitätsäufserungen der Elemente in den komplizierteren Verbindungen 89
1. Additiver Charakter der Bildungswärme 90
2. Konstitution der explosiven Stoffe 94
a) Einfache explosive Stoffe 95
b) Explosive Mischungen 98
Drei Elemente 99
Vier Elemente 100
c) Praktisch angewandte Explosivstoffe 100
α) Feste Mischungen 100
β) Flüssige Mischungen 101
γ) Kompliziertere Verbindungen 102
§. 2. Der durch eintretende Elemente auf andere schon in der Verbindung vorhandene ausgeübte Einfluſs 104
A. Übertragung der Elektroaffinität, resp. des positiven oder negativen Charakters auf die Gruppe, in die das Element eintritt 105
1. Einfluſs von positiven Elementen 105
a) Einfluſs von Wasserstoff 105
α) Der Wasserstoff beeinträchtigt den Säurecharakter . 105
β) Der Wasserstoff erhöht den Basencharakter 108
γ) Beispiele auf anorganischem Gebiete 109
b) Einfluſs von Leichtmetallen, insbesondere Natrium . . 109
α) Beispiele auf organischem Gebiete 109
β) Beispiele auf anorganischem Gebiete 109
γ) Einfluſs der Entfernung 110
c) Einfluſs von Schwermetallen, besonders Silber 110
2. Einfluſs von negativen Elementen 111
a) Einfluſs von Chlor 111
b) Einfluſs von Sauerstoff 112
α) Der Sauerstoff erhöht den Säurecharakter 112
Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Metallbildung . . . 112
β) Der Sauerstoff drückt den Basencharakter herab . . 113
c) Einfluſs von Stickstoff 114
α) Die Cyangruppe 114
β) Die Übertragung des negativen Charakters und die Valenz 116
B. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einfluſs bestimmter Elemente und Gruppen 116

Digitized by Google

Seite

1. Reaktionsbeschleunigung, welche der Ionenspaltung vorangeht 117
   a) Einfluſs von Sauerstoff 117
      Allmählich beschleunigter Oxydationsgang 117
      Kohlenstoff an andere Elemente gebunden 119
      Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff 120
   b) Einfluſs von Chlor und Stickstoff 121
2. Sterische Einflüsse 122
   a) Einfluſs von Wasserstoff bei der Etherifikation 122
      Die Verseifungsgeschwindigkeit 126
   b) Anderweitige sterische Einflüsse 129

§. 3. Die Entstehung von ganz neuen chemischen Eigenschaften durch gewisse Atomgruppierungen 138

Digitized by Google

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anhaftet, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, dafs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Aus diesem Grunde schien mir für meine Vorlesungen die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie“ befolgte Behandlungsweise geeignet, die das Ganze in Statik und Dynamik gliedert. Die Statik behandelt den einheitlichen Körper, also die Ansichten über den Bau der Materie, die Molekular- und Atomauffassung, die Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Ich habe weiter eine dritte Abteilung beigefügt, in der die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen werden.

Diese Einteilung habe ich auch bei der Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung getroffen worden. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch den Anschlufs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, scheint sie mehr und mehr berufen zu sein, in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes zu treten. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Digitized by Google

Erster Teil: Die chemische Dynamik.

Zweiter Teil: Die chemische Statik.

Dritter Teil: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und auch später nur die molekulare Auffassung hinzu kommt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die damit zusammenhängenden verwickelten Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meist noch ganz in Dunkel gehüllte Problem der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Einige Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik von einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt, wenn man berücksichtigt, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik etwas bedenkliches nur für den Chemiker, der nicht physikalisch vorgebildet ist und auch die Hauptzüge seines eigenen Gebietes noch nicht beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall aus entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung.

Digitized by Google

Dritter Teil.

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Inhalt und Einteilung. Nachdem im zweiten Heft dieser Arbeit entwickelt wurde, wie sich die Konstitutions- und Konfigurationsformel zum Ausdruck der materiellen Zusammensetzung ausgebildet hat, seien im jetzt vorliegenden dritten Heft die Beziehungen zwischen dieser Zusammensetzung und den Eigenschaften erörtert. Im Grunde genommen handelt hierüber auch Heft 2, denn die Konfigurationsformel ist eine mehr oder weniger gelungene symbolische Darstellung derjenigen Eigenschaften eines Körpers, die zu ihrer Aufstellung dienten. Hierbei ist jedoch zu unterscheiden. Es giebt Eigenschaften, wie die quantitative Zusammensetzung einer Verbindung, die Dichte eines Gases u. s. w., deren Zusammenhang mit der chemischen Formel eine derart sichere ist, dafs einiges in Bezug auf die betreffende Formel sich eben direkt daraus erhalten läfst, als notwendige Konsequenz bei der vorderhand angenommenen atomistischen und molekularen Auffassung. Andererseits dagegen sind Beziehungen vorhanden zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften, die bis jetzt nur einen mehr oder weniger empirischen Wert haben oder, mehr oder weniger theoretisch gestützt, den Keim in sich tragen von Beziehungen, die einmal zur Feststellung der chemischen Formel, Molekulargröfse u. s. w. dienen werden. Um derartige Beziehungen handelt es sich jetzt.

Die Einteilung wird sich danach richten, ob es sich um physikalische oder chemische Eigenschaften handelt:

Digitized by Google

I. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung;

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

I. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Bei Behandlung der physikalischen Eigenschaften, mit Rücksicht auf deren Beziehung zur Zusammensetzung, ist eine Vorarbeit notwendig, welche hinsichtlich des betrachteten Körpers die betreffende Eigenschaft auf eine oder mehrere konstante Gröfsen zurückführt. Nehmen wir als Beispiel den Aggregatzustand, so ist offenbar der Siedepunkt keine derartige konstante Gröfse. Beim Vergleich von Benzol und Äthylalkohol:

	Siedep. bei 222 mm	Siedep. bei 2256 mm
Benzol	45^0	120^0
Äthylalkohol	50^0	106^0

ändert die Siedepunktsdifferenz sogar das Zeichen durch Druckänderung, und bei niederem Druck hat Äthylalkohol, bei höherem umgekehrt Benzol den höheren Siedepunkt.

Vor jeder Beziehung des Siedepunktes zur Zusammensetzung ist also zunächst diejenige zum Druck klarzulegen, und so kommt die betonte Vorarbeit im Allgemeinen darauf hinaus, dafs die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von den Umständen festzustellen ist.

Eine derartige Vorarbeit ist bis jetzt nur bis zu einem gewissen Grade in Form sogenannter Zustandsgleichungen durchgeführt und zunächst nur für den amorphen, also gasförmigen und flüssigen Zustand. Beim krystallinischen Körper bringt eben die vorhandene Orientierung ein verwickelndes Moment hinein, das die Lösung des Problems, welche eben auch beim amorphen Körper nur noch sehr unvollständig gegeben wurde, vorderhand verschiebt. Wir wollen uns also auf Gase und Flüssigkeiten beschränken und dabei dann noch auf diejenigen Eigenschaften, welche mit den erwähnten Zustandsgleichungen mehr oder weniger

Digitized by Google

direkt zusammenhängen. Indem wir diese Gleichungen zur Grundlage wählen, sei betont, dafs es sich hier um physikalische Hülfsbeziehungen von anderer Ordnung als die bis dahin benutzten handelt. In der Dynamik waren es von physikalischer Seite wesentlich die allgemein gültigen zwei Hauptsätze der Thermodynamik; in der Statik wurden dann die Limitgesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro zu Hülfe gezogen, die wenigstens für den unendlich verdünnten Zustand als Gas oder Lösung strenge Gültigkeit beanspruchen. Die Zustandsgleichungen dagegen sind mehr oder weniger rationell begründete Interpolationsformeln, die mit den Thatsachen nur für den Zustand unendlicher Verdünnung streng im Einklang sind und dann auf das frühere zurückführen. Als Folge davon wird auch die Behandlungsweise in Nachstehendem eine principiell verschiedene sein müssen. Während die Hauptsätze der Thermodynamik und die Limitgesetze für unendliche Verdünnung dem thatsächlichen Befunde zur Controle dienen, wird sich jetzt umgekehrt vielfach eine erhaltene Beziehung auf Grund der Thatsachen ändern müssen, jedoch meistens so, dafs davon Wichtiges zurückbleibt, was aus den Thatsachen allein sich nicht so leicht herauslesen liefs. Hieraus geht wiederum als wesentliches Moment hervor, dafs die erhaltenen Beziehungen, dem zum Teil empirischen Charakter zufolge, für Molekulargewichts- und Konstitutionsbestimmung nur Schlüsse erlauben, deren Sicherheit dem im zweiten Heft erwähnten nachsteht.

§. 1. Raumverhältnisse.

Da es bei Behandlung der Raumverhältnisse um die Beziehung zur chemischen Konstitution zu thun ist, wollen wir auch die Einteilung danach richten und zunächst die Beziehungen betrachten, welche sich an die Molekülzahl anknüpfen, colligative, wie Ostwald dieselben nennt, und welche einen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichts bilden sollen. Hernach kommen dann die additiven, zum Teil konstitutiven Beziehungen, welche mit der Zusammensetzung des Moleküls zusammenhängen.

Digitized by Google

A. Die colligativen Beziehungen.

1. Zustandsgleichungen.

Allgemeines. Die Voraufgabe, das Feststellen der Beziehung zwischen Eigenschaften und Umständen, hat sich zunächst mit Erfolg auf das Volum gerichtet und bei den verdünnten Gasen bekanntlich alsbald eine befriedigende Lösung gefunden.

Die das Volum (V) ändernden Einflüsse, Druck (P) und Temperatur (T in absoluten Celsiusgraden), sind bekanntlich durch die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac festgelegt, welche ihren Gesamtausdruck in der Beziehung:

$$PV = RT$$

fanden, eine Beziehung, die andererseits ihre theoretische Begründung in der kinetischen Gastheorie hat, wonach der Druck, von Molekülstöfsen herrührend, mit deren Zahl direkt, also dem Volum umgekehrt proportional ist, während zur Erklärung der Druckzunahme mit der Temperatur angenommen wird, dafs die lebendige Kraft der Molekularbewegung der absoluten Temperatur proportional ist.

Die Beziehung zwischen Volumen und Zusammensetzung gestaltet sich nach dieser Voraufgabe überaus einfach und ist in Avogadros Satz enthalten, wonach für molekulare Mengen bei gleichem Druck und Temperatur gleiches Volumen besteht und also R für sämtliche Gase gleich ist, falls davon molekulare Mengen betrachtet werden, was dem früher entwickelten Ausdruck (Heft 2, S. 10):

$$APV = 2T$$

entspricht, worin $A = \frac{1}{423}$, P der Druck in Kilogramm pro Mr^2, V das Volumen eines Kilogrammmoleküls in Mr^3.

Bekanntlich ist diese Beziehung, die sich auch kinetisch begründen läfst, eine so zuverlässige, dafs sie als sicheres Bestimmungsmittel der Molekulargröfse dient und also im zweiten Heft Behandlung fand.

Anders wird es, sobald die Gase vom idealen Verdünnungs-

Digitized by Google

zustande abweichen. Nehmen wir z. B. das Produkt PV für Äthylen bei 20° und starkem Druck, so ist:

$P =$	31,58 Atm.	84,16 Atm.	398,71 Atm.
$PV =$	0,914	0,399	1,248

Die obige Grundgleichung für ideale Gase ist mit Rücksicht auf derartige Abweichungen zu den sogen. Zustandsgleichungen umgestaltet. Keine davon ist streng rationell begründet und in befriedigender Übereinstimmung mit den Thatsachen, sonst wäre die Möglichkeit gegeben, auch bei Flüssigkeiten einen sicheren Einblick in die Molekulargewichtsverhältnisse zu bekommen. Jedoch lassen sich an Hand dieser Zustandsgleichungen colligative Beziehungen aufweisen, die einen Anhalt für die Molekulargewichtsbestimmung bieten und demnach hier vorzuführen sind.

Budde[1]) hat auf das Anbringen einer Korrektion für das Volum der Gasmoleküle hingewiesen und statt des Gesamtvolums V eine um eine Konstante b kleinere Gröfse angesetzt:

$$P(V - b) = RT.$$

Van der Waals[2]) hat auf das ebenfalls Notwendige der Berücksichtigung der Molekularattraktion hingewiesen, wodurch der Druck nach aussen P vermindert wird. Indem er diese Attraktion in erster Annäherung dem Quadrat des Volums umgekehrt proportional annimmt, entsteht:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Clausius[3]) wies dann auf das Unzulässige der Annahme hin, dafs diese Anziehung nur vom Volum abhänge, und schlug zunächst vor:

$$\left\{P + \frac{a}{T(V+\beta)^2}\right\}(V - b) = RT,$$

während sich später ergab, dafs nur eine compliziertere Formel[4]) den Thatsachen entspricht, statt deren Sarrau[5]), Batelli[6]) und Jäger[7]) wieder andere in Vorschlag brachten.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 9, 30. — [2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2. Aufl. — [3]) Wied. Ann. (2) 9, 337. — [4]) l. c. (2) 14, 279. — [5]) Zeitschr. f. physik. Ch. 12, 280. — [6]) Memorie di Torino, 1893, p. 27. — [7]) Wiener Akad. Ber. 1892, S. 1675. — Siehe auch S. 35.

Digitized by Google

Van der Waals [1]) sucht diesem Umstande Rechnung zu tragen durch den Ausdruck:

$$\left(P + \frac{a e^{1 - \frac{T}{T_k}}}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Dann aber zeigt sich auch b nur in erster Annäherung konstant und ist zu ersetzen durch [2]):

$$b\left(1 + \alpha \frac{b}{V} - \beta \frac{b^2}{V^2} + \gamma \frac{b^3}{V^3} - \text{u. s. w.}\right)$$

worin:

$$\alpha = \frac{17}{32} \qquad \beta = 0{,}0958\ ^3),$$

während neulich von Amagat [4]), Rose-Innes [5]) und Lewis [6]) wieder andere Vorschläge gemacht sind.

Keine dieser Gleichungen beansprucht der Ausdruck eines Naturgesetzes zu sein; bei der Ableitung wurden immer vereinfachende Annahmen gemacht, und vollständige Übereinstimmung mit den Thatsachen ist bei keiner nachgewiesen. Bei dieser Sachlage empfiehlt es sich, diejenige Form zu wählen, für welche das Verhältnifs zwischen Leitfähigkeit und Einfachheit vorderhand am günstigsten liegt.

Am geeignetsten erscheint dann die Gleichung:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Derselben entsprechen das qualitative Verhalten, der Gaszustand, die kritischen Erscheinungen, die Flüssigkeitsbildung; nur der feste Aggregatzustand ist in der Beziehung nicht enthalten, was wohl in der bei der Ableitung, unter Annahme kugelförmiger Moleküle, nicht berücksichtigten Möglichkeit einer Molekularorientierung seine Ursache hat. Quantitativ entspricht die Beziehung den Thatsachen nicht, giebt aber öfters wichtige Andeutungen, die dann durch den Versuch zu empirischen Regeln ergänzt werden.

[1]) van Laar, „Die Thermodynamik in der Chemie" 1893, 50; Zeitschrift für physikalische Chemie 11, 433. — [2]) van der Waals, Verslagen Kon. Akademie, Amsterdam, 1898. — [3]) van Laar, Archives Teyler, 1899. — [4]) Compt. rend. 1894, p. 566. — [5]) Phil. Mag. 1899, p. 367. — [6]) Amer. Acad. of Sc. 1899. Siehe auch O. E. Meyer, „Die kinetische Theorie der Gase" 1899. Thiessen, „Zustandsgleichungen". Wied. Ann. 1898.

Digitized by Google

Qualitative Prüfung der Zustandsgleichung. Beginnen wir mit der qualitativen Prüfung, so ist in erster Linie zu berücksichtigen, dafs bei grofsen Werten von V die ursprüngliche einfache Formel:

$$PV = RT$$

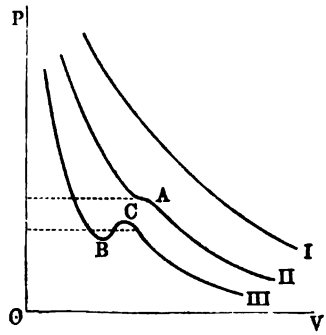
wieder erhalten wird, indem b gegen V und $\frac{a}{V^2}$ gegen P verschwindet. Wir können hinzufügen, dafs diese Bedingung an jede Zustandsgleichung zu stellen ist; für dieselbe ist also die allgemeine Formel:

$$PV - RT = F$$

notwendig, wo F eine Funktion ist, die für unendlich grofse V-Werte gleich Null wird.

Tragen wir die der obigen Gleichung entsprechenden P- und V-Werte für gegebene Temperaturen, also die sogen. Isothermen graphisch ein, P nach oben, V nach rechts in Fig. 1, so hat man also rechts für jede Temperatur Kurvenstücke von hyperbolischer Form.

Fig. 1.



Berücksichtigen wir zur weiteren Orientierung [1]):

$$\frac{dP}{dV}$$

bei konstanter Temperatur, also:

$$\frac{dP}{dV} = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}.$$

Bei grofsen Werten von T entspricht dies immer einem negativen $\frac{dP}{dV}$-Wert, also einer Kurve, etwa wie I.

Weiter ist für kleine Werte von V, wobei $V - b$ sich 0 nähert, $\frac{dP}{dV}$ ebenfalls negativ, also auch das linke Stück von Isotherme II und III läuft wie I.

Sobald aber: $\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} = 0$

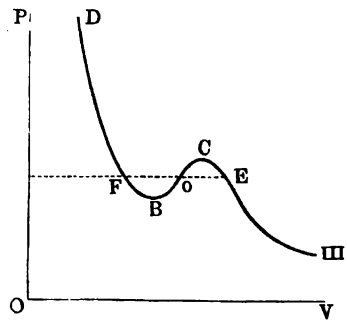
[1]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1898.

Digitized by Google

wird, tritt irgendwo auf der Isotherme II in A, durch das Nullwerden von $\frac{dP}{dV}$, eine horizontale Tangente auf, und ist die Temperatur noch tiefer, so sind positive Werte von $\frac{dP}{dV}$ notwendig, und die Kurve III hat irgendwo eine Biegung rechts nach aufwärts, etwa BC.

Physikalisch entspricht diese Isotherme III der möglichen Existenz von drei Volumen (F, o und E in Fig. 2) bei einem Druck. Von diesen drei ist jedoch o instabil, da hier bei zunehmendem Druck eine Volumvergrößerung, also ein noch weiter ansteigender Druck erfolgen würde, und so bleiben nur zwei Möglichkeiten übrig, die dem Flüssigkeitsvolum F und dem Dampfvolum E entsprechen, und die empirische Kurve wird zu DFE statt $DFBoCE$, indem bei E Kondensation erfolgt und jetzt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dampf und Flüssigkeit, unter Zunahme der Menge der letzteren und bei konstantem Druck, das Volum sich verkleinert und schließlich in F nur Flüssigkeit vorhanden ist, wo dann der Druck wieder zu steigen anfängt.

Fig. 2.



Kurve I (Fig. 1) entspricht also der kontinuierlichen Zusammenpressung ohne teilweise Kondensation, Kurve II der Grenztemperatur, wo bei A durch kleine Temperaturabnahme Trennung von Flüssigkeit und Dampf auf Kurve III erfolgt, also der sogen. kritischen Temperatur.

Wir können hinzufügen, daſs die Lage von EF durch einen bei konstanter Temperatur durchführbaren umkehrbaren Kreisprozeſs entlang den Linien $CoBFoEC$ gegeben ist. Da ohne Temperaturfall keine Arbeit gebildet oder verbraucht werden kann, muſs der Inhalt von CEo gleich demjenigen von BFo sein.

In Bezug auf die Zustandsgleichung im allgemeinen läſst sich aussagen, daſs die betonte qualitative Übereinstimmung mit

Digitized by Google

den Thatsachen damit zusammenhängt, dafs die betreffende Gleichung dritten Grades ist in Bezug auf V und demnach Gleichungen ersten und zweiten Grades in Bezug auf V, wie diejenige von Budde, S. 7, als Zustandsgleichungen ausgeschlossen sind.

Quantitative Prüfung der Zustandsgleichung. Die quantitative Prüfung ist in zwei Richtungen durchzuführen, zunächst zur Beurteilung, in wieweit die Konstanten a und b den Abweichungen von Boyles Satz Rechnung tragen, dann in wiefern aus diesen Werten von a und b die kritischen Daten sich ermitteln lassen. Ersteres zu beurteilen, erlaubt die nachstehende, auf Äthylen bei 20° sich beziehende Tabelle, nach der Gleichung[1]):

$$\left(P + \frac{0{,}00786}{V^2}\right)(V - 0{,}0024) = 0{,}0037\ (272{,}5 + t).$$

	1000 PV			1000 PV	
P	beob.	ber.	P	beob.	ber.
31,58	914	895	133,26	520	520
45,8	781	782	176,01	643	642
59,88	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1240
110,47	456	456			

Hierin ist der Atmosphärendruck als Einheit für P gewählt und für V das Volum, welches die betreffende Äthylenmenge bei 0° und 1 Atmosphäre einnimmt.

Berechnen wir jetzt die Bedingungen für den kritischen Zustand, also Temperatur, Druck und Volum bei A in Fig. 1, die sogen. kritischen Daten T_k, P_k und V_k, indem die Grundgleichung in allgemeiner Form umgestaltet wird zu:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0.$$

Bei Temperaturen unterhalb A sind drei Wurzeln möglich:

$$V = V_1 \qquad V = V_2 \qquad V = V_3$$

und die Gleichung entspricht:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0.$$

Bei A werden diese Wurzeln gleich:

[1]) Baynes, Nature 22, 186.

Digitized by Google

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_k,$$

und die Gleichung entspricht:

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V_k\ V^2 + 3V_k^2\ V - V_k^3 = 0.$$

somit:

$$b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k \text{ (1)} \qquad \frac{a}{P_k} = 3V_k^2 \text{ (2)} \qquad \frac{ab}{P_k} = V_k^3 \text{ (3)},$$

also:

$$V_k = 3b \text{ aus (2) und (3)},$$

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \text{ aus (2)},$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \text{ aus (1)}.$$

Wir finden demnach für Äthylen:

$$T_k = \frac{8 \,.\, 0{,}00786}{27 \,.\, 0{,}0024 \,.\, 0{,}0037} = 262^0 \text{ absolut, d. i. } -11^0 \text{ C. (gefunden } 282^0 \text{ absolut, d. i. } 9^0 \text{ C. [1])}.$$

$$P_k = \frac{0{,}00786}{27 \,.\, 0{,}0024^2} = 50{,}5 \text{ (gefunden } 51 \text{ [1])}.$$

$$V_k = 0{,}0072 \text{ (gefunden } 0{,}006 \text{ [1])}.$$

Während also das qualitative Verhalten der Gase bei Kondensation bis zur kritischen Temperatur und Flüssigkeitsbildung mit der Gleichung ziemlich in Einklang steht, lassen die quantitativen Daten in Bezug auf kritische Temperatur sich bis zu einem gewissen Grade in Einklang bringen mit den aus der Abweichung vom Boyle und Gay-Lussacschen Satz bestimmten Werten von a und b.

2. Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung. Konstantes Verhältnis zwischen theoretischem und kritischem Volum [2]).

Die Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung geschieht am einfachsten dadurch, daſs man molekulare Mengen der betreffenden Körper betrachtet. Wie in der Limit-Gleichung:

$$PV - RT = 0$$

[1]) Landolt-Börnstein, S. 84. — [2]) Chem. Centr.-Bl. 1898, 11, 1073.

Digitized by Google

wird dann auch in den Zustandsgleichungen:

$$PV - RT = F$$

das R für sämtliche Körper gleich und zwar demjenigen gleich, welches sich aus der Limitgleichung ergiebt.

In der speciell gewählten Zustandsgleichung, wonach entsprechend S. 12.

$$b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k \qquad \frac{a}{P_k} = 3V_k^2 \text{ und } \frac{ab}{P_k} = V_k^3,$$

lassen sich nun a und b eliminieren, und es entsteht:

$$\frac{RT_k}{P_k} = 3V_k - b = 3V_k - {}^1/_3 V_k = {}^8/_3 V_k$$

oder

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = {}^3/_8 R,$$

wonach also $\frac{P_k V_k}{T_k}$ ein konstanter, aus den Gaslimitgesetzen berechenbarer Wert ist. Folgende Tabelle ergiebt das Resultat der Rechnung:

Substanz	$T_k - 273$	P_k in Atm.	V_k	$\frac{P_k V_k}{T_k}$
Äther	194	35,6	301	22,4
Äthylacetat	250	39,7	294	22,3
Äthylbutyrat	293	30,2	421	22,5
Äthylenchlorid	288	53	220	20,7
Äthylformiat	233	49,2	285	22,8
Äthylidenchlorid	250	50	236	22,6
Äthylisobutyrat	280	30,1	422	22,9
Äthylpropionat	272	34,6	357	22,7
Alkohol	243	63	168	20,4
Amylformiat	303	34,1	412	24,4
Benzol	289	47,9	256	21,8
Chlorbenzol	361	44,7	307	27,6
Chlorwasserstoff	52	86	60	22,6
Fluorbenzol	289	44,6	271	21,6
Isobutylacetat	288	31,4	413	23,1
Kohlensäure	31	77	98	24,8
Sauerstoff	−118	50	53	17,1
Schwefelkohlenstoff	273	72,9	215	28,7
Stickstoffoxydul	36	73,6	103	25,4
Wasser	364	194,6	87	26,4
Zinnchlorid	319	37	349	21,8

Digitized by Google

Die betreffenden Werte zeigen sich also ziemlich konstant, im Mittel 22, weichen aber erheblich vom erwarteten $^3/_8 R$ ab, indem z. B. für Sauerstoff bei 0° und 1 Atm.:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{32}{273 \,.\, 0{,}00143} = 82.$$

Statt $\frac{3}{8} = \frac{1}{2{,}7}$ wird also $\frac{22}{82} = \frac{1}{3{,}7}$ gefunden, also etwa der theoretische Wert geteilt durch $\sqrt{2}$.

Diese, also zunächst empirische, von Young und Thomas gegründete Regel läfst sich auch anders ausdrücken. Die Beziehung:

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = \frac{R}{3{,}7}$$

sagt aus, dafs das kritische Volum gleich $^1/_{3{,}7}$ des aus der gewöhnlichen Gasgleichung berechneten Volums ist oder dafs die kritische Dichte D_k die 3,7fache theoretische Dichte ist.

Gleichzeitig ist hiermit der Zustandsgleichung eine dritte Bedingung gestellt und wenigstens ein Anhaltspunkt zur Beurteilung des Molekulargewichts bei den kritischen Umständen gewonnen. Die Anwendung findet wie bei den Gasen statt.

Bestimmen wir z. B. das Molekulargewicht (M) von Chlorkohlenstoff und Essigsäure beim kritischen Zustand, so sind:

	D_k	P_k	T_k
CCl_4	0,556	44,9	273 + 283
$C_2H_4O_2$	0,407	57,1	273 + 322

also, indem:

$$V_k = \frac{M}{D_k},$$

wird die Grundgleichung:

$$\frac{M P_k}{D_k T_k} = 22.$$

Für Chlorkohlenstoff:

$$M = \frac{22 \,.\, 0{,}556 \,.\, 556}{44{,}9} = 151 \quad (CCl_4 = 154);$$

für Essigsäure:

$$M = \frac{22 \,.\, 0{,}407 \,.\, 595}{57{,}1} = 93 \quad (C_2H_4O_2 = 60).$$

Während also Chlorkohlenstoff sich normal verhält, weist das Resultat für Essigsäure darauf hin, dafs es bei den kritischen

Digitized by Google

Umständen zum Teil doppelmolekular ist, wie auch aus der Dampfdichte und der Untersuchung von Lösungen in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, mit Notwendigkeit hervorgeht.

3. Uebereinstimmende Zustände.

Werden in der Zustandsgleichung:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Druck, Volum und Temperatur in den betreffenden kritischen Werten als Einheit ausgedrückt, also:

$$P = \alpha P_k \qquad V = \beta V_k \qquad T = \gamma T_k$$

und dann a, b und R eliminiert, indem nach S. 12:

$$\frac{a}{P_k} = 3 V_k^2, \text{ also } a = 3 V_k^2 P_k,$$

$$V_k = 3b, \text{ also } b = {}^1/_3 V_k,$$

$$T_k = \frac{8a}{27 b R}, \text{ also } R = \frac{8a}{27 b T_k} = \frac{8 V_k P_k}{3 T_k},$$

so entsteht:

$$\left(\alpha P_k + \frac{3 P_k}{\beta^2}\right)\left(\beta V_k - \frac{V_k}{3}\right) = \frac{8 \gamma V_k P_k}{3},$$

oder:

$$\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\gamma.$$

Bei Prüfung dieser sogen. reducierten Zustandsgleichung an den Thatsachen stellt sich heraus, dafs dieselbe zwar dem Verhalten eines bestimmten Körpers nicht entspricht[1]), aber sehr geeignet ist, das übereinstimmende Verhalten verschiedener Körper hervortreten zu lassen.

Ersteres zeigt sich, falls:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma} = F$$

aus den Daten für einen der bestuntersuchten Körper, das Fluorbenzol, berechnet wird:

[1]) Riecke, Gött. Nachr. 1894.

Digitized by Google

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\alpha = \frac{P}{P_k}$	$\beta_1 = \frac{V}{V_k}$ (Flüssigkeit)	F_1	$\beta_2 = \frac{V}{V_k}$ (Dampf)	F_2
1	1	1	8	1	8
0,929	0,589	0,536	6,6	3,73	9,7
0,823	0,236	0,448	6,3	10,6	19,8
0,733	0,088	0,407	5,5	28,4	10,7
0,7	0,055	0,396	5,2	44	10,6
0,656	0,029	0,381	3,6	81,4	10,7
0,605	0,012	0,366	3,6	167	9,9
0,487	0,006	0,338	0,8	500	18,5

Während also F konstant gleich 8 sein sollte, wechseln die Werte stark ab, sind zu niedrig für das Flüssigkeitsvolum F_1, zu hoch für das Dampfvolum F_2.

Beim Vergleich jedoch von Körper zu Körper zeigen sich auffallende Beziehungen, welche damit zusammenhängen, dafs eine noch in Aussicht stehende reducierte Zustandsgleichung das Verhalten sämtlicher Körper durch eine einzige Isotherme für jeden Wert von γ wiedergiebt. Auf das Volum bezogen, kommt das darauf hinaus, dafs bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperatur das Flüssigkeitsvolum gleichen Bruchteilen des kritischen Volums entspricht und das Dampfvolum gleichen Multipla desselben, während das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Dampfvolum oder Dichte eine für jeden Wert von γ konstante Gröfse hat.

Zur Bestätigung wollen wir diese Regel anwenden und die Dichte von z. B. Hexan berechnen als Flüssigkeit und als gesättigter Dampf bei einer gegebenen Temperatur, etwa 82°. Da die kritische Temperatur 235° entspricht, ist die in Rede stehende davon der Bruchteil $\gamma = \frac{273 + 82}{273 + 235} = 0{,}7$. Wir entnehmen dann aus der obigen Tabelle für Fluorbenzol, dafs bei diesem Bruchteil der kritischen Temperatur das Flüssigkeitsvolum (β_1) 0,396 des kritischen Volums ist, und das Dampfvolum (β_2) 44 Mal dasselbe. Da die kritische Dichte des Hexans 0,2343 gefunden wurde, ist diejenige von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei 82°:

$$\frac{0{,}2343}{0{,}396} = 0{,}592 \text{ und } \frac{0{,}2343}{44} = 0{,}0053;$$

es wurde thatsächlich gefunden:

0,599 und 0,005.

Digitized by Google

Verfolgen wir jetzt, in wieweit das betreffende Verhalten Anhaltspunkte zur Beurteilung der Molekulargröfse ergiebt. Auffallende Abweichungen zeigen sich dann bei den Alkoholen. Nehmen wir z. B. Äthylalkohol und vergleichen wir denselben mit Fluorbenzol, indem wir das Volumverhältnis beim kritischen Zustand als Einheit wählen:

	Alkoholvolum : Fluorbenzolvolum	
$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{\beta_1'}{\beta_1''}$ (Flüssigkeit)	$\frac{\beta_2'}{\beta_2''}$ (ges. Dampf)
1	1	1
0,928	0,99	1,23
0,822	0,99	1,74
0,733	0,99	2,39
0,656	—	3,51
0,639	1,01	—

Die zweite Kolumne giebt das auf das kritische Volum bezogene Volum des flüssigen Alkohols, dividiert durch den entsprechenden Quotienten für Fluorbenzol; die dritte Kolumne giebt dasselbe für den gesättigten Dampf. Die Regel von den übereinstimmenden Zuständen verlangt, dafs sämtliche Quotienten gleich eins seien. Dies trifft für die Flüssigkeit sehr nahe zu, für den Dampf keineswegs. Andererseits liegen Gründe dafür vor, dafs die Molekulargröfse, die bei den kritischen Umständen annähernd normal ist, wie aus S. 13 hervorgeht, gerade in der Flüssigkeit bei abnehmender Temperatur sich durch Auftreten von Doppelmolekülen erhöht; die osmotischen Methoden ergeben ja für flüssigen Alkohol, in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gelöst, abnorm hohe Werte (Heft 2, S. 52), was auf entsprechendes für den flüssigen Alkohol selbst bei gewöhnlicher Temperatur schliefsen läfst. Der Dampf des Alkohols aber zeigt auch bei gewöhnlicher Temperatur normale Dichte.

Die auffallende Thatsache, dafs die in der Lösung, nicht im Dampf, vor sich gehende Bildung von Doppelmolekülen gerade im Dampf abnormale Verhältnisse ins Leben ruft, findet ihre Erklärung bei folgender Überlegung: denkt man sich eine Flüssigkeit, etwa Aethylalkohol, in Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf, und nehmen wir an, dafs beide normales Molekulargewicht,

Digitized by Google

entsprechend C_2H_6O, besitzen und die Dichte in Flüssigkeit und Dampf der Regel der übereinstimmenden Zustände gehorcht. Es verwandele sich nunmehr in der Flüssigkeit ein Teil der einfachen in Doppelmoleküle; das kinetische Gleichgewicht, veranlafst durch gleiches Ein- und Austreten von Molekülen C_2H_6O, wird dann gestört, indem weniger austreten. Dementsprechend müssen auch weniger eintreten, und es mufs also eine teilweise Kondensation des Dampfes stattfinden, wodurch dessen Dichte und Tension abnimmt, das Volum eines bestimmten Gewichts aber entsprechend zunimmt, gerade wie die obigen Zahlen zeigen.

Stellen wir schliefslich die Regel der übereinstimmenden Zustände als weitere Bedingung der Zustandsgleichung, so ist zu bemerken, dafs jede Gleichung, welche ebensoviele Zustandsgröfsen P, V, T als Konstanten a, b, R enthält, also im allgemeinen:

$$f(P, V, T, a, b, R) = 0$$

zum selben Schlufs führt, falls sie die kritischen Umstände in sich schliefst [1]).

4. Die gerade Mittellinie [2]).

Wenn sich nach obigem die Volumverhältnisse der verschiedenen Körper aufeinander zurückführen lassen, betrachten wir nunmehr einen derselben, etwa Fluorbenzol, der als Typus gewählt wird, und finden hierbei, dafs trotz Versagens der reduzierten Zustandsgleichung, eine sehr einfache Beziehung die Volumverhältnisse verknüpft, die allerdings bis dahin rein empirisch dasteht. Es ist die sogen. Regel von der geraden Mittellinie, welche aussagt, dafs die Summe der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf eine lineare Funktion der Temperatur ist, wie aus folgenden Daten erhellt, wobei als Einheit von Temperatur und Dichte die kritischen Werte gewählt sind:

---

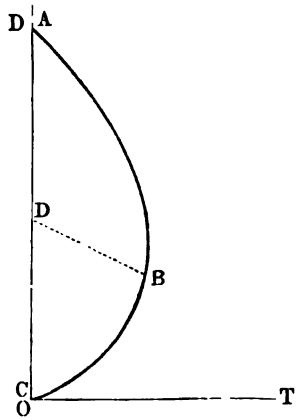
[1]) Meslin, Compt. rend. 116, 135. — [2]) Mathias, Journ. de Phys. (3) 2, 1893, 11; (3) 1892.

Digitized by Google

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{1}{\beta_1} = \frac{V_k}{V}$ (Flüssigkeit)	$\frac{1}{\beta_2} = \frac{V_k}{V}$ (ges. Dampf)	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}\right)}{\Delta\gamma}$
1	1	1	
0,929	1,863	0,266	1,82
0,823	2,231	0,094	1,85
0,733	2,457	0,035	1,86
0,656	2,628	0,012	1,92
0,605	2,73	0,006	1,88
0,487	2,956	0,002	1,88

Die Fig. 3 giebt die obige Beziehung, direkt in Dichte und Temperatur ausgedrückt, wieder; AB bezieht sich auf die Dichte der Flüssigkeit D_{fl}, BC auf diejenige des gesättigten Dampfes D_d, B auf die kritische Dichte D_k; die Mittellinie DB entspricht den Werten $^1/_2 (D_{fl} + D_d)$; ihr gerader Verlauf ist also der Ausdruck der betreffenden Regel, welche durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

Fig. 3.



$$D_{fl} + D_d = a - bT.$$

Hinzugefügt sei noch, dafs die Bildung von Doppelmolekülen in der Flüssigkeit, wie bei Alkohol, sich nach den Daten von S. 17 auch in einer entsprechenden Abweichung von der Regel zeigen wird, wie aus nachstehender Tabelle erhellt:

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{1}{\beta_1} = \frac{V_k}{V}$ (Flüssigkeit)	$\frac{1}{\beta_2} = \frac{V_k}{V}$ (ges. Dampf)	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{\beta_2}\right)}{\Delta\gamma}$
1	1	1	
0,928	1,863	0,216	1,1
0,822	2,231	0,054	2
0,783	2,457	0,015	2,1
0,656	2,628	0,004	2,1
0,605	2,73	—	1,9

Die Abweichung zeigt sich also anfangs, in der Nähe der kritischen Temperatur; bei niederen Temperaturen fällt die Dichte des Dampfes, welche eben abnorm ist, nicht mehr ins Gewicht, und damit kehrt auch der obige Normalwert 1,9 zurück.

Digitized by Google

5. Volum beim absoluten Nullpunkt[1]).

Während wir uns bei Betrachtung von Volumverhältnissen möglichst an experimentell faſsbare Gröſsen halten, sei nunmehr das kleinste Volum betrachtet, das eine gewisse Substanzmenge einzunehmen braucht, das ist das beim absoluten Nullpunkt. Vollkommen dem Experiment zugänglich ist diese Gröſse zwar noch nicht, aber mit den jetzigen Mitteln zur Erzeugung tiefer Temperaturen dürften wir nicht mehr weit entfernt sein von der Zeit, worin durch eine berechtigte Extrapolation das Volum beim absoluten Nullpunkt ermittelt werden wird.

Wir wollen also an Hand der Regel von der geraden Mittellinie das Verhältnis zwischen Dichte beim absoluten Nullpunkt (D_0) und kritischer Dichte (D_k) bestimmen aus derjenigen bei 0° (D), bei der für die in Rede stehenden Körper die Dichte des gesättigten Dampfes gegen Flüssigkeit verschwindet. Es ist dann, falls t_k die kritische Temperatur in Celsiusgraden ist:

$$D_0 = D + \frac{(D - 2\,D_k)\,273}{t_k}.$$

Auf diese Weise ist die folgende Tabelle erhalten:

Substanz	D_k	t_k	D	$D_0 : D_k$
C_6H_6	0,304	289	0,9	3,87
C_6H_5F	0,354	289	1,047	3,87
C_6H_5Cl	0,367	361	1,128	4,06
CH_3OH	0,277	240	0,822	4,06
C_2H_5OH	0,279	243	0,807	3,89
C_3H_7OH	0,278	264	0,82	3,95
$(C_2H_5)_2O$	0,263	194	0,736	3,92
CH_3CO_2H.	0,352	322	1,08	3,97
CCl_4	0,556	283	1,632	3,86
$SnCl_4$	0,742	319	2,279	4,0
C_6H_{12}	0,273	280	0,797	3,81
C_6H_{14}	0,234	235	0,677	3,92
Methylform.	0,349	214	1	3,97
Äthylform.	0,323	235	0,948	4,03
Propylform.	0,31	265	0,929	4,03

[1]) Guldberg, Chem. Centr.-Bl. 1898, 2, 1042.

Digitized by Google

Substanz	D_k	t_k	D	$D_0 : D_k$
Methylacetat	0,326	234	0,959	4,04
Äthylacetat	0,308	250	0,924	4,09
Propylacetat	0,296	276	0,91	4,14
Methylprop.	0,312	257	0,939	4,07
Äthylprop.	0,297	273	0,912	4,14
Methylbut.	0,3	281	0,92	4,1
Methylisobut.	0,302	268	0,911	4,06

Die Dichte beim absoluten Nullpunkt ist also, entsprechend dem Verhalten dieser Temperatur, als übereinstimmende Temperatur $\frac{T_k}{\infty}$, ein ziemlich konstantes Multiplum, etwa viermal die kritische Dichte. Dasselbe stimmt auch überein mit dem Befund bei der bis zur tiefsten Temperatur untersuchten Flüssigkeit, Pentan [1]), das bei -189^0 eine Dichte hat von annähernd 0,869 ($t_k = 188$; $D_k = 0{,}235$; $D_0 : D_k = 4{,}08$), während aus den reduzierten Zustandsgröfsen für Fluorbenzol (S. 19) sich ergiebt:

$$2{,}956 + \frac{2{,}956 - 2}{1 - 0{,}487}\ 0{,}487 = 3{,}89.$$

Fügen wir hinzu, dafs die benutzte Zustandsgleichung diesem Befunde zum Teil entspricht, indem in:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

für $T = 0$:

$$V_0 - b = 0, \text{ also } V_0 = b$$

wird. Dann aber ist nach früherem (S. 12):

$$b = {}^1/_3\, V_k$$

und somit:

$$V_0 = {}^1/_3\, V_k,$$

also ebenfalls ein konstantes Verhältnis zwischen Volum beim absoluten Nullpunkt und kritischem Volum, jedoch $^1/_3$ statt des gefundenen $^1/_4$.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 371.

Digitized by Google

6. Das Flüssigkeitsvolum bei niederen Temperaturen [1]).

Unter Anwendung der drei empirischen Regeln, die sich auf die kritische Dichte (1), auf die Dichte beim absoluten Nullpunkt (2) und auf die gerade Mittellinie (3) beziehen, lassen sich nunmehr die Volumverhältnisse der Flüssigkeiten wesentlich überblicken bei Temperaturen, bei denen die Dichte des Dampfes derjenigen der Flüssigkeit gegenüber vernachlässigbar wird, also nicht so sehr in der Nähe der kritischen Temperatur.

Die Regel von der geraden Mittellinie verknüpft Flüssigkeits- und Dampfdichte (D_{fl} und D_d) durch die Gleichung:

$$D_{fl} + D_d = a - bT, \qquad (3)$$

worin nach (2) für:

$$T = 0 \qquad D_d = 0 \qquad D_{fl} = 4\,D_k \quad \text{wird,}$$

also:

$$a = 4\,D_k$$

und für:

$$T = T_k \qquad D_{fl} = D_d = D_k,$$

also:

$$2\,D_k = 4\,D_k - b\,T_k \qquad b = \frac{2\,D_k}{T_k},$$

somit:

$$D_{fl} + D_d = 4\,D_k - \frac{2\,D_k\,T}{T_k} = \frac{2\,D_k\,(2\,T_k - T)}{T_k}$$

und, falls D_d vernachlässigbar wird:

$$V = \frac{1}{D} = \frac{T_k}{2\,D_k\,(2\,T_k - T)} = \frac{V_k\,T_k}{2\,(2\,T_k - T)},$$

worin, nach (1):

$$V_k = \frac{R\,T_k}{3{,}7\,P_k}.$$

Auf die molekulare Menge in Gramm bezogen, wird, falls P in Atmosphären, nach S. 14

$$R = 82,$$

also:

$$V = \frac{82\;T_k^2}{7{,}4\;P_k\,(2\;T_k - T)} = \frac{11{,}1\;T_k^2}{P_k\,(2\;T_k - T)}.$$

---

[1]) D. Berthelot, Compt. rend. 128, 606.

Digitized by Google

Diese Beziehung sei an einigen Fällen geprüft:

	T	D	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
N_2	78,6	0,885	127	33	31,6	30,9
NH_3	274	0,635	403	115	26,9	29,5
$SnCl_4$	273	2,279	592	39,6	115	108
Äthylisobut . .	273	0,89	553,4	30,1	130	135
C_6H_5J	288	1,831	721	44,7	111	112

Man ist geneigt, noch einen Schritt weiter zu gehen und die obige Beziehung zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Dichte von Flüssigkeiten zu benutzen, indem aus:

$$\frac{M}{D} = V = \frac{\sim 11{,}1\ T_k^2}{P_k\ (2\ T_k - T)}$$

sich M aus D, T_k, P_k und T bestimmen läfst. Für die obigen Körper wird dies ziemlich zutreffen, und aus einer Aufstellung von 42 Substanzen [1]) geht hervor, dafs die Abweichungen höchstens 9 Proc. erreichen, was für Molekulargewichtsbestimmung meistens ausreicht.

Die wichtige Frage jedoch nach einer Molekularverdoppelung in Flüssigkeiten findet in dieser Weise nur eine unbefriedigende Lösung. Ist die Verdoppelung schon bei der kritischen Temperatur eingetreten, wie wahrscheinlich bei der Essigsäure, so sind dadurch schon die Werte T_k und P_k beeinflufst, und das berechnete Molekularvolum resp. Gewicht wird abnorm:

	T	D	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
$C_2H_4O_2$	273	1,08	594,6	57,1	57	75

Tritt aber die Verdoppelung erst unterhalb der kritischen Temperatur ein, wie wahrscheinlich beim Äthylalkohol (S. 17), so kommt alles darauf an, ob dieselbe die Flüssigkeitsdichte beeinflufst, was z. B. bei Äthylalkohol nach S. 17 nicht sehr der Fall ist, indem der flüssige Alkohol der Regel der übereinstimmenden Zustände nahezu gehorcht. Die Daten sind folgende:

	D	t	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
Wasser	0,999	289	638	195	18	23,5
Methylalkohol . .	0,796	293	513	68,5	40,3	58,2
Äthylalkohol . . .	0,789	293	517	64,3	58,4	62,3
Propylalkohol . . .	0,788	289	531	50,2	76,2	80,7

[1]) l. c. S. 22.

Digitized by Google

Das Hauptkriterium der Molekularverdoppelung in den Raumverhältnissen bleibt also das abnormale Ansteigen des gesättigten Dampfvolums (S. 17). Da gleichzeitig nach obigen Daten immerhin eine Kontraktion in der Flüssigkeit sich zeigt, wäre das schärfste Merkmal wohl der Quotient von Dampf- und Flüssigkeitsvolum und dessen Abweichung von der aus der Regel der übereinstimmenden Zustände hervorgehenden Konstante (S. 16).

B. Die additiven und konstitutiven Beziehungen.

1. Das Volum beim absoluten Nullpunkt.

Die kolligativen, direkt von der Molekülzahl beeinflufsten Beziehungen treten nach obigem, bei äufserster Verdünnung, in Avogadros Satz und den Gesetzen der verdünnten Lösungen ganz scharf in den Vordergrund und lassen sich an Hand von mehr oder weniger rationell begründeten empirischen Regeln bei den Gasen bis zu einem gewissen Grad verfolgen bis zur kritischen Temperatur und bei den Flüssigkeiten darunter, sogar bis zum absoluten Nullpunkt.

Bei Behandlung der additiven Volumbeziehungen wollen wir umgekehrt verfahren und vom absoluten Nullpunkt ausgehen, unter Bemerkung, dafs nach molekularmechanischen Auffassungen bei dieser Temperatur die molekularen Zwischenräume auf ein Minimum reduziert sind und also das Volum des Ganzen der Summe der Bestandteilvolumina am nächsten kommt.

In Bezug auf die gesuchten additiven Beziehungen sei jedoch eines ganz allgemein vorausgeschickt. Streng additives Verhalten ist nur zu erwarten entweder von Eigenschaften, die von der Umgebung unabhängig sind, wie die Masse, oder unter Umständen, wobei der Einflufs der Umgebung ausgeschlossen ist, wie bei genügender Entfernung der Bestandteile, resp. bei festen Gemengen oder idealer Verdünnung. In einer chemischen Verbindung also, wo diese Entfernung, wenigstens zwischen den Atomen, ausgeschlossen und nur für die Moleküle möglich ist, ist strenge Additivität in den Volumbeziehungen von vornherein unwahrscheinlich und auch nicht vorhanden; jedoch bleibt in sofern der Charakter

Digitized by Google

eines Gemenges beibehalten, als mehr oder weniger angenähert additive Beziehungen bestehen, und die Abweichnng läfst sich zum Teil auf gegenseitige Beeinflussung der Atome, also auf sogen. konstitutive Einflüsse in mehr oder weniger bestimmter Weise zurückführen.

Da die Daten, welche zur Beurteilung der additiven Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt dienen, ziemlich dürftig sind, wollen wir uns zu diesem Zweck in erster Linie dem kritischen Volum zuwenden, das ja nach S. 20 das Vierfache des Volums beim absoluten Nullpunkt ist.

2. Das kritische Volum.

Der direkte Weg zur Prüfung auf additive Beziehungen ist offenbar Bestimmung des kritischen Volums der Elemente und Vergleich desselben mit demjenigen von Verbindungen, wie z. B.:

Sauerstoff: $D_k = 0{,}65 \quad V_k = \frac{16}{0{,}61} = 25.$

Stickstoff: „ $= 0{,}37 \quad$ „ $= \frac{14}{0{,}37} = 38.$

Stickoxydul: „ $= 0{,}41 \quad$ „ $= \frac{44}{0{,}41} = 107 \; (2.38 + 25 = 101).$

Aus Materialmangel ist man jedoch auf den indirekten Weg angewiesen und findet dann, dafs Isomere nahezu gleiches Molekularvolum, also auch gleiche Dichte haben, während dieselbe Differenz in der Zusammensetzung nahezu derselben Differenz im Molekülvolum entspricht; man schliefst daraus auf die Gröfse des Elementvolums, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

			Volumdifferenz für CH_2
HCO_2CH_3	171		
$HCO_2C_2H_5$	228	227,5	56,5
$H_3CCO_2CH_3$	227		
$HCO_2C_3H_7$	284		55,8
$H_3CCO_2C_2H_5$	285	283,3	
$H_5C_2CO_2CH_3$	281		
$H_3CCO_2C_3H_7$	343		57,4
$H_5C_2CO_2C_2H_5$	343	340,7.	
$H_7C_3CO_2CH_3$	339		
Isobutters. Methyl . . .	337		

Digitized by Google

Fügen wir jetzt das kritische Molekularvolum des Normalpentans (C_5H_{12}) hinzu, d. i. 307,2, so wird:

$$H_2 = C_5H_{12} - 5\,CH_2 = 307{,}2 - 5 \cdot 56{,}6 = 24{,}2$$

und

$$C = CH_2 - H_2 = 32{,}4,$$

was dann für den Sauerstoff zu einem vom obigen nicht sehr verschiedenen Wert 29 führt.

Zu berücksichtigen ist hierbei, dafs, wo die kritischen Daten Abweichungen aufweisen, wie bei der Essigsäure, in wahrscheinlichem Zusammenhange mit der Bildung von Doppelmolekülen, auch in der kritischen Dichte nicht obige Beziehung obwaltet. Das Molekularvolum der Essigsäure ist bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{60}{0{,}4065} = 147{,}6,$$

also ziemlich entfernt von demjenigen des isomeren Methylformiats 171.

3. Volum beim Siedepunkt.

Wie die Molekularvolumina bei der kritischen Temperatur additive Beziehungen aufweisen, so thun sie es auch entsprechend bei übereinstimmenden Temperaturen, die also gleiche Fraktionen von den kritischen Temperaturen sind und demnach gleichen Fraktionen von den kritischen Dichten entsprechen. So führt die beim kritischen Zustand bestehende Additivität zu derjenigen, welche von Kopp aufgefunden wurde und sich auf die Molekularvolumina beim Siedepunkt bezieht, denn die Siedepunkte sind, indem die kritischen Drucke nicht allzusehr verschieden sind, ziemlich annähernd übereinstimmende Temperaturen[1]), wie aus nachstehenden Daten hervorgeht:

Substanz	Abs. krit. Temp. (T_k)	Abs. Siedep. (T_s)	$T_s : T_k$
Äther	467	308	0,66
Äthylacetat	523	346	0,66
Äthylenchlorid . . .	561	357	0,64
Alkohol	516	351	0,68

[1]) Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 376.

Digitized by Google

Substanz	Abs. krit. Temp. (T_k)	Abs. Siedep. (T_s)	$T_s : T_k$
Benzol	562	353	0,63
Chlorwasserstoff . . .	325	238	0,73
Sauerstoff	155	92	0,6
Schwefelkohlenstoff .	545	319	0,59
Ammoniak	404	234	0,58
Äthylen	282	163	0,58
Methan	191	109	0,57
Schwefelwasserstoff .	373	211	0,57
Stickoxydul	309	183	0,59
Zinnchlorid	592	387	0,65
Wasser	637	373	0,59
Essigsäure	595	391	0,66

Es war aus diesem Gesichtspunkte ein glücklicher Griff, als Kopp (1855) die Molekularvolumina beim Siedepunkte verglich. Im grofsen Ganzen stellte sich auch heraus, dafs dieselben sich als Summen von für jedes Element gültigen Werten bestimmen lassen. Unter Annahme folgender sogen. Atomvolumina:

C	O	H	Cl	Br	J	S
11	12,2	5,5	22,8	27,8	37,5	22,6

sind die Molekularvolumina (M_v) und also die Dichten beim Siedepunkt aus dem Molekulargewicht (M_g) annähernd berechenbar, wie z. B. für Aceton (C_3H_6O):

$$M_v = 3.11 + 6.5{,}5 + 12{,}2 = 78{,}2$$
$$M_g = 3.12 + 6 + 16 \quad = 58.$$

Die Dichte beim Siedepunkt (56,5°) ist also $\frac{58}{78{,}2} = 0{,}742$, während 0,75 gefunden wurde.

Die so aus den organischen Verbindungen berechneten Daten fanden einerseits glänzende Bestätigung:

Das berechnete Atomvolum z. B. des Chlors und Broms

$$A_v = 22{,}8 \text{ und } 27{,}8$$
$$A_g{}^{1}) = 35{,}45 \text{ „ } 79{,}96$$

führt zur Dichte $\frac{35{,}45}{22{,}8} = 1{,}55$ und $\frac{79{,}96}{27{,}8} = 2{,}88$,

während beim Siedepunkt 1,56 „ 2,96 gefunden wurden.

[1]) Berl. Ber. 31, 2762.

Digitized by Google

Andererseits aber treten Abweichungen auf, die schon von Kopp auch zum Teil erkannt wurden und in erster Linie mit der Bindungsweise zusammenhängen.

Eine sogen. Doppelbindung entspricht z. B. bei Sauerstoff einem gröfseren Volum als eine einfache Bindung; nehmen wir etwa den einfach gebundenen Sauerstoff in Methylalkohol, $H_3C—O—H$, M_v gefunden 42,6, in Abzug für Kohlen- und Wasserstoff $11 + 4.5{,}5 = 33$, bleibt 9,6, während im Aldehyd, $H_3C.C\overset{O}{\underset{H}{<}}$, M_v gefunden 56,9, in Abzug $22 + 4.5{,}5 = 44$, bleibt 12,9.

Eine zweite Einschränkung fügte sich noch hinzu; auch ohne Bindungsdifferenz führten kleine Änderungen in der Konstitution ein etwas anderes Volum herbei (Städel), wie die folgenden Daten über Molekularvolum zeigen:

CH_3CCl_3 (74,1°) 108	$CHClBrCH_3$ (82,7°) 96,5
$CH_2ClCHCl_2$ (113,7°) 102,8	CH_2BrCH_2Cl (107°) 88

Diese Differenzen sind nicht darauf zurückzuführen, dafs statt kritischer Temperatur Siedetemperatur gewählt wurde, denn auch dort sind Isomeren nicht streng von gleicher Dichte und entspricht z. B. die gleiche Differenz CH_2 nicht derselben Differenz im Molekularvolum:

HCO_2CH_3	171	57	H_3COH	118	49.
$HCO_2C_2H_5$	228		H_5C_2OH	167	

Das Schlufsergebnis ist also, dafs auch das Molekularvolum sicher nicht eine einfache additive Gröfse ist, wie nach S. 24 von vornherein zu erwarten war.

4. Das Volum bei der gewöhnlichen Temperatur.

Das immerhin nur unbefriedigende Ergebnis, das beim Vergleich der Siedepunktsmolekularvolumina erreicht wurde, hat veranlafst, den Koppschen Grundgedanken zu verlassen, und speciell Horstmann[1]) hat einfach Vergleich bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Graham-Otto, 1893, Bd. I. Zusammenstellung der diesbezüglichen Daten von Horstmann.

Digitized by Google

resp. bei 0° durchgeführt. Entsprechend der Thatsache, dafs unter diesen Umständen die Dichte von Verbindungen mit ziemlich hohen kritischen Temperaturen ziemlich annähernd dem Dreifachen der kritischen Dichte gleich ist, wie die folgende Tabelle zeigt[1]:

Substanz	Krit. Dichte (D_k)	Dichte bei 0° (D)	$\frac{D}{D_k}$
C_6H_6	0,304	0,9	2,96
C_6H_5F	0,354	1.047	2,96
C_6H_5Cl	0,367	1,128	3,08
CH_3OH	0,277	0,822	2,96
$(C_2H_5)_2O$	0,263	0,736	2,8
CH_3Co_2H	0,352	1,08	3,07
CCl_4	0,556	1,6 :2	2,94
$SnCl_2$	0,742	2,279	3.08
C_6H_{14}	0,234	0,677	2.89
Methylform.	0,349	1	2,87
Methylbut.	0,302	0,911	3,02

erinnern auch hier die Beziehungen an Additivität, sind jedoch vom Ausdruck der strengen Additivität:

$$M_v = \Sigma A_v$$

bedeutend weiter entfernt als beim Siedepunkt.

Von vornherein läfst sich dies erwarten, indem die obige Bemerkung, dafs das Volum bei 0° etwa ein Drittel des kritischen Volums ist, bei Körpern mit kritischen Temperaturen, die unweit 0° liegen oder sogar darunter, offenbar nicht entfernt zutrifft. Schon dadurch zeigt sich der Vergleich beim Siedepunkt prinzipiell überlegen.

Andererseits zeigt sich aber bei direkter Prüfung auf Additivität, dafs öfters negative Werte für das Atomvolum erhalten werden. Heben wir daraus als Beispiel die Molekularvolumina volumina der Grenzkohlenwasserstoffe bei 0° hervor:

C_4H_{10}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{11}H_{24}$	$C_{16}H_{34}$
96,5	127,2	142,5	158,3	174,3	206	286,2
$CH_2 = 15,3$	15,3	15,8	16	15,9	16	

Es sind zwar die Volumdifferenzen für CH_2 ziemlich konstant 15,8. Man gelangt aber, unter Benutzung dieses Werts, zu:

$$H_2 = C_4H_{10} - 4\,CH_2 = 96,5 - 63,2 = 33,3$$

[1]) Mathias, Journ. d. Phys.

Digitized by Google

und so zu einer negativen Raumerfüllung für Kohlenstoff:

$$C = CH_2 - H_2 = 15{,}8 - 33{,}3 = -17{,}5,$$

die sich nur durch sehr starke Inanspruchnahme von konstitutiven Einflüssen beseitigen läfst.

Diese und derartige Bedenken werden gehoben, falls berücksichtigt wird, dafs die Beziehung des Volums bei gewöhnlicher Temperatur zu demjenigen beim absoluten Nullpunkt — und darauf kommt es bei additiven Verhältnissen in erster Linie an — eine andere ist als bei übereinstimmenden Temperaturen. In letzterem Fall ist sehr annähernd Proportionalität mit dem Volum V_0 beim absoluten Nullpunkt zu erwarten, und man kann also einfach die betreffenden Volumina direkt mit einander vergleichen. Jetzt besteht eine Beziehung

$$V_0 = V_{273} - k,$$

mit anderen Worten: vom Volum V_{273} bei 0° C. ist für jeden Körper ein Wert k abzuziehen, um dasjenige beim absoluten Nullpunkt V_0 zu erhalten. Nach der Regel der geraden Mittellinie und bei Beachtung, dafs das Volum beim absoluten Nullpunkt ein Viertel des kritischen Volums ist, wird für Körper mit hoher kritischer Temperatur:

$$k = \frac{273\, V_{273}}{2\, T_k}.$$

5. Der von der Materie eingenommene Raum und die Zwischenräume.

Wir haben uns bis jetzt auf die empirisch faſsbaren Volumverhältnisse beschränkt und, unter Einführung des Volums beim absoluten Nullpunkt, die Trennung des Gesamtraums in einem von der Materie erfüllten und nicht erfüllten Teil umgangen. Dieser Standpunkt entspricht der geschichtlichen Entwickelung der Auffassungen über Volumbeziehungen. Dieselben gingen in den Zustandsgleichungen von der Annahme eines von der Materie erfüllten Teils resp. Wirkungskreises aus, gestalteten sich dann aber zu einigen empirischen Regeln um, die sich auf das Gesamtvolum bezogen, und der so erhaltene Überblick umfaſste sogar die koligativen Volumverhältnisse im vollen Umfang, von äufser-

Digitized by Google

ster Verdünnung im idealen Gase bis zur höchsten Verdichtung beim absoluten Nullpunkt.

Da nun der Einblick in die additiven Verhältnisse, unter alleiniger Berücksichtigung des Gesamtvolums, sich nicht so günstig gestaltet, scheint immerhin das Zurückgreifen auf die molekularmechanischen Auffassungen mit von der Materie erfülltem und nicht erfülltem Raum versuchsweise geboten, wiewohl die strenge experimentelle Prüfung dann infolge des eingeführten nicht direkt faſsbaren Begriffs ausgeschlossen ist.

Es ist speciell Traube[1]), welcher diesen Standpunkt vertritt und das Gesamtvolum in Zwischenraum oder Covolum k und wahres Molekularvolum teilt, welch letzteres dann additiver, zum Teil auch konstitutiver Natur sei, also:

$$M_v = \Sigma A_v + k.$$

Es wird dann k konstant angenommen (25,9 bei 15°), was sich wegen der direkten Unfaſsbarkeit des Zwischenraums weder beweisen noch widerlegen läſst, wohl aber bei den nahezu bestehenden additiven Beziehungen mit den Thatsachen in Einklang zu bringen ist, unter Annahme einer genügenden Anzahl von konstitutiven Einflüssen. Für die Kohlenwasserstoffe[2]) entsteht so bei 15°:

$$M_v = 25{,}9 + \Sigma A_v - (8{,}1\,R + 13{,}2\,B + 1{,}7\,q + 3{,}4\,r),$$

worin A_v für jedes Kohlen- und Wasserstoffatom resp. 9,9 und 3,1 beträgt und R, B, q, r der Zahl Hexamethylen- und Benzolringe, doppelter und dreifacher Bindungen entsprechen.

So wird z. B. für Amylen:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$$

$$M_v = 5 \cdot 9{,}9 + 10 \cdot 3{,}1 - 1{,}7 + 25{,}9 = 104{,}7 \text{ (gef. 105,1)}.$$

Die so erhaltene Beziehung läſst sich zur Molekulargewichtsbestimmung benutzen, falls für die Konstitution und also für die Rolle der konstitutiven Einflüsse genügend Angaben vorliegen. Nehmen wir z. B. einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zu:

$$(CH_2)_n$$

---

[1]) Ahrens, Sammlung von Vorträgen, 1899. Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, 1898, S. 154. Nasini, Gazz. chim. ital. 27, (II), p. 533. — [2]) Berl. Ber. 28, 2926.

Digitized by Google

führt, dessen Dichte bei 15° gleich 0,7977 ist, so wird:

$$M_v = \frac{14\,n}{0{,}7977}$$

und andererseits:

$M_v = 25{,}9 + 16{,}1\,n - 1{,}7$ oder $25{,}9 + 16{,}1\,n - 8{,}1$,

da der betreffende Kohlenwasserstoff entweder eine Doppelbindung oder einen Hexamethylenring hat. Ist aus anderweitigen Gründen letzteres ausgeschlossen, so entsteht:

$$\frac{14\,n}{0{,}7977} = 25{,}9 + 16{,}1\,n - 1{,}7,$$

$$n = 16{,}7, \text{ also wahrscheinlich } 17,$$

was den Kohlenwasserstoff zu Heptadakylen stempelt.

Beim zunächst rein empirischen Charakter der betreffenden Beziehung ist dieselbe aber mit der gröfsten Vorsicht zu handhaben, speciell auf dem Gebiet der Molekularverdoppelung in Flüssigkeiten, da nach S. 17 eben nicht wahrscheinlich ist, dafs dieselbe auf das Flüssigkeitsvolum einen grofsen Einflufs ausübt.

6. Das Lösungsvolum.

Um den Zustand der Vergleichbarkeit zu erhöhen und so die additiven und konstitutiven Beziehungen mehr hervortreten zu lassen, ist wiederholt das Volum des gelösten Körpers hervorgehoben worden. In neuer Zeit hat dasselbe für verdünnte Lösung ein noch erhöhtes Interesse gewonnen durch den Einblick, welcher durch die neue Lösungstheorie in den Zustand des gelösten Körpers gewonnen ist. Zwei Hauptmomente sind in dieser Beziehung hervorzuheben, falls zunächst nur die wässerigen Lösungen berücksichtigt werden. In erster Linie wird die Bildung von Doppelmolekülen, wie dieselbe nach früherem (S. 17) bei hydroxylhaltigen Körpern speciell, somit bei Ameisen- oder Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, stattfindet, bei Lösung in Wasser aufgehoben; eine etwa abnormale Dichte, hierdurch bei den genannten Körpern als solchen veranlafst, kommt also in wässeriger Lösung zum Verschwinden. In zweiter Linie sind die Elektrolyte nach den neuen Auffassungen bei genügender Verdünnung in dieselben

Digitized by Google

Teile, Ionen, zerfallen, und es müssen sich dort also scharf additive Beziehungen bei den Volumverhältnissen herausstellen.

Diesen Vorteilen steht der Nachteil gegenüber, daſs das molekulare Lösungsvolum sich nicht einwurfsfrei berechnen läſst aus der Formel:

$$m_v = \frac{m+n}{d} - \frac{n}{\delta},$$

wo m das Molekulargewicht der gelösten Substanz in Grammen, n das Gewicht des dieselbe enthaltenden Lösungsmittels, d die Dichte der Lösung, δ diejenige des Lösungsmittels ist. Die Schwierigkeit liegt in der Dichte des Lösungsmittels, welche für eine Lösung nicht dieselbe zu sein braucht, wie für das Lösungsmittel. Vorderhand wurde bei den diesbezüglichen Rechnungen von diesem Bedenken Abstand genommen, was wohl bei idealer Verdünnung dem Thatbestand am nächsten kommt.

Betrachten wir zunächst den Einfluſs der Doppelmolekülbildung, der sogen. Association, auf das Flüssigkeitsvolum. Nach S. 17 ergab sich, daſs derselbe wahrscheinlich nicht sehr ins Gewicht fällt. Damit stimmt auch das hier gefundene Resultat überein, indem die Volumänderung beim Vergleich als solche (M_v) und in verdünnter Lösung (m_v) bei associierten und nicht associierten Verbindungen nicht auffallend differiert:

Substanz	M_v (15°)	m_v (15°)	$\frac{M_v - m_v}{M_v + m_v}$ 100
Associiert			
Methylalkohol	40,2	38,6	2
Äthylalkohol	57,9	55,1	2,5
Ameisensäure	37,5	34,5	4,2
Essigsäure	56,8	51	5,4
Nicht associiert			
Essigsaures Methyl	78,8	71,4	4,9
Essigsaures Äthyl	97,1	87,8	5
Ameisensaures Propyl . . .	96,8	89,2	4,1
Propionsaures Äthyl	113,9	104,4	4,3

Die durch Hinzuziehung des Lösungsvolums erhaltene Änderung ist also ebenfalls eine geringe, giebt jedoch ein etwas besseres

Digitized by Google

Resultat [1]), indem gleiche Änderungen in der Zusammensetzung auch von etwas mehr entsprechenden Änderungen im Volum begleitet sind. Immerhin ist der allgemeine Gewinn nicht sehr grofs, da für Sauerstoff z. B. vier Volumina anzunehmen sind, je nachdem er als Carbonyl-, als Äther-, als isolierter Hydroxyl-sauerstoff oder aber als Hydroxylsauerstoff in der Nähe von schon vorhandenem Sauerstoff, wie in der Carboxylgruppe vorkommt. Unter Berücksichtigung dieser konstitutiven Einflüsse läfst sich eine der S. 31 entsprechende empirische Formel für das Lösungs-volum aufstellen, welche dann wie dort zur Molekulargewichts-bestimmung angewendet werden kann. Beim Bestehen der zuver-lässigen osmotischen Methoden für den vorliegenden Fall liegt jedoch ein Bedürfnis in dieser Richtung kaum vor.

Erörtern wir nunmehr das bei den Elektrolyten Erreichte. Hier wurden schon von Bender und Valson additive Beziehun-gen hervorgehoben, diese jedoch auf die Dichte bezogen. Die neueren Rechnungen zielen auf das Lösungsvolum hin.

Wesentlich ist dann in erster Linie, dafs, während das Lösungs-volum bei Nichtelektrolyten mit der Konzentration sich, wie die obigen Daten zeigen, nur wenig ändert, dasselbe bei Elektrolyten sehr stark variiert [2]):

Normalität	NaCl (18°)	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (18°)
0,0025	—	6,93
0,005	16,39	7,94
0,05	16,37	12,77
0,1	16,57	14,05
1	17,97	16,96
5	20,9	18,52

um erst konstant zu werden mit dem Eintreten der maximalen molekularen Leitfähigkeit, das bei Chlornatrium in der $\frac{1}{20}$-nor-malen Lösung schon ziemlich stattfindet, bei Schwefelsäure jedoch erst in viel gröfserer Verdünnung. Die streng additiven Be-ziehungen sind deshalb auch erst bei den betreffenden Grenzwerten zu erwarten und liegen dort auch vor, so dafs die Lösungsvolumina berechenbar sind aus einem für jedes Ion aus einer einzigen Ver-bindung bestimmbaren Wert.

[1]) Traube, l. c. — [2]) Kohlrausch, Hallwachs Wied. Ann. 53, 14; 56, 185.

Digitized by Google

Die Anderung des Lösungsvolums mit der Spaltung in Ionen findet, wie ersichtlich, derart statt, dafs diese Spaltung von einer Volumverkleinerung begleitet ist. Dies ist auf die wichtige Thatsache zurückzuführen, dafs Ionenbildung, vielleicht wegen der Anziehung der entgegengesetzt elektrischen Ionenladungen, Kontraktion veranlafst, welche in bestimmten Fällen berechenbar ist. Neutralisieren wir z. B. eine starke Base mit einer starken Säure, beide in verdünnter Lösung, so tritt nach Ostwald statt der ohne weiteres erwarteten Kontraktion eine Ausdehnung ein von 20,05 ccm, falls man von beiden 1 kg nimmt, welche jede ein Grammmolekül resp. Base und Säure enthalten. In diesem Falle verschwinden zwei Ionen entsprechend:

$$(\overset{-}{N}O_3)\ (\overset{+}{H}) + (\overset{+}{K})\ (\overset{-}{O}H) = (\overset{-}{N}O_3)\ (\overset{+}{K}) + H_2O$$

oder

$$(\overset{+}{H}) + (\overset{-}{O}H) = H_2O.$$

Sind Säure und Base schwach, also nicht dissociiert, während das gebildete Salz dissociiert ist, wie bei Buttersäure und Ammoniak, so findet eine Kontraktion von 18,65 ccm statt; hier bilden sich auch neue Ionen, entsprechend:

$$C_4H_8O_2 + NH_3 = (C_4\overset{-}{H}_7O_2)\ (N\overset{+}{H}_4).$$

Die Neubildung oder das Verschwinden von zwei Grammionen in etwa zwei Litern Wasser veranlafst also eine Kontraktion resp. Ausdehnung von im Mittel 20 ccm, also ein Grammion pro Liter rund 10 ccm.

§. 2. Druckverhältnisse.

A. Forderungen der Zustandsgleichung [1]).

Gehen wir von der einfachen Form der Zustandsgleichung aus:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

so stellt sich zunächst als notwendige Schlufsfolgerung heraus,

[1]) Während der Korrektur erscheint hierüber die Inaugural-Dissertation von Reinganum, Göttingen, 1899. Dieterici, Wied. Ann. 69, 685.

Digitized by Google

dafs bei konstantem Volum der Druck eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sein mufs:

$$P = \frac{R}{V-b}\ T - \frac{a}{V^2} = cT - k.$$

Darin verschwindet bei genügender Verdünnung das zweite Glied k, und also ergiebt sich dann direkte Proportionalität zwischen Druck und absoluter Temperatur, was bekanntlich dem Grenzgesetz von Gay-Lussac entspricht. Die allgemeinere obige Beziehung trifft wiederum annähernd zu, wie z. B. folgende Beobachtungen am Pentan zeigen [1]):

Temp.	40°	60°	80°	100°	120°	160°	200°	240°	280°
Druck	857	920	981	1040	1100	1219	1334	1451	1571 mm
Differenz	63	61	59	60	2.60	2.63	2.59	2.60 mm	

Eine zweite Zahlenbeziehung zwischen zwei Körpern hängt mit der Regel der übereinstimmenden Zustände zusammen und besagt, dafs bei gleichen Fraktionen der absoluten kritischen Temperatur die Maximaltension gleichen Fraktionen des kritischen Druckes entspricht. In der folgenden Tabelle sind für Hexan, Pentan und Benzol die denselben Druckfraktionen P/P_k zugehörigen Temperaturfraktionen T/T_k angegeben:

P/P_k	T/T_k.		
	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_6H_6
1	1	1	1
0,7372	0,959	0,957	0,957
0,4423	0,896	0,89	0,891
0,2064	0,815	0,806	0,805
0,0442	0,691	0,678	0,677

Aus der zwar nicht vollkommenen, aber doch sehr nahen Übereinstimmung der T/T_k-Werte geht hervor, dafs, mit Hülfe irgend eines Vergleichskörpers, die Maximaltensionen eines anderen Körpers bei gegebener Temperatur berechenbar sind, falls man nur von letzteren die kritische Temperatur und den kritischen Druck kennt.

Als Anwendung sei die Maximaltension von Äther bei 103° berechnet. Indem hier:

---

[1]) Rose Innes und Young, Phil. Mag. 1899, p. 353.

Digitized by Google

$$T_k = 467{,}4 \qquad P_k = 27060\,\text{mm}$$

ist, wird:

$$\frac{T}{T_k} = \frac{273 + 103}{467{,}4} = 0{,}805.$$

Wählen wir Benzol als Vergleichskörper, so ist nach obiger Tabelle für:

$$\frac{T}{T_k} = 0{,}805 \qquad \frac{P}{P_k} = 0{,}2064,$$

also für Äther:

$$P = 0{,}2064 \,.\, 27060 = 5590\,\text{mm}.$$

Nach Regnault ist für Äther:

$$P_{100} = 4953{,}3 \qquad P_{110} = 6214{,}63,$$

was bei geradliniger Interpolation zu:

$$P_{103} = 5332\,\text{mm}$$

führt.

Als zweite Anwendung sei der Siedepunkt des Äthers berechnet. Es ist dann:

$$\frac{P}{P_k} = \frac{760}{27060} = 0{,}0281,$$

wofür, interpoliert aus Daten für Fluorbenzol als Vergleichskörper:

P/P_k	T/T_k
0,0295	0,656
0,0224	0,64

$$T/T_k = 0{,}653 \quad \text{und} \quad T = 0{,}653 \,.\, 467{,}4 = 305$$

also in Celsiusgraden $305 - 273 = 32^0$, während 35^0 gefunden werden.

B. Empirische Beziehung und Molekulargewicht.

Da die Zustandsgleichung die Beziehung zwischen Druck und Temperatur ungenügend zum Ausdruck bringt, hat man sich wiederum entweder auf die Zahlen für irgend einen Vergleichskörper ohne weiteres zu beschränken, oder dieselbe durch empirische Beziehungen darzustellen, wie dies bezüglich des Volums durch Mathias' Regel von der geraden Mittellinie geschah. Vorgeschlagen wurde in diesem Fall[1]):

[1]) Van der Waals, Kontinuität, p. 148.

Digitized by Google

$$log \frac{P_k}{P} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right),$$

welche wir an den Zahlen von Fluorbenzol prüfen wollen:

P/P_k	T/T_k	$f = \frac{log \frac{P_k}{P}}{\frac{T_k}{T} - 1}$
0,59	0,929	3
0,236	0,823	2,92
0,089	0,733	2,89
0,0295	0,656	2,94
0,0118	0,606	2,97
0,00059	0,486	3,05

Während durch die obigen Beziehungen die meisten Körper annähernd verknüpft werden, sind auffallende Abweichungen aufzuweisen, welche sich bei denjenigen Körpern speciell vorfinden, die auch auf Grund der osmotischen Methoden als ganz oder zum Teil doppelmolekular aufzufassen sind. Hervorzuheben ist dabei das Verhalten derjenigen Körper, wie Äthylalkohol, die bei den kritischen Umständen sich normal (S. 13) verhalten, also höchst wahrscheinlich einfache Molekulargröfse besitzen und dieselbe auch im gesättigten Dampf bei niederer Temperatur, entsprechend dessen Dichte, beibehalten, die aber als Flüssigkeit beim Abkühlen doppelmolekular wird, wie es die osmotischen Methoden beweisen.

Vergleichen wir dazu die Maximaltension des sich normal verhaltenden Äthers mit derjenigen von Alkohol bei korrespondierenden Temperaturen, diejenige von Fluorbenzol als Einheit wählend:

T/T_k	C_6H_5F	$(C_2H_5)_2O$	C_2H_5OH
1	1	0,798	1,411
0,928	1	0,804	1,253
0,822	1	0,785	0,962
0,733	1	0,761	0,681
0,639	1	0,74	0,409

Die Maximaltension des Äthylalkohols nimmt also bei sinkender Temperatur abnormal ab und ist bei $T/T_k = 0{,}639$ noch nicht ein Drittel (0,409) des ursprünglichen Wertes (1,411), während bei

Digitized by Google

Äther annähernde Konstanz vorliegt. Dies Verhalten ist aber bei Molekularverdoppelung in der Flüssigkeit zu erwarten, indem dabei in der ursprünglichen monomolekularen Flüssigkeit die Doppelmoleküle als Mischungsbestandteil auftreten und die Tension des Lösungsmittels vermindern. Offenbar steht diese Thatsache mit den früher erwähnten (S. 17) in Einklang, dafs gesättigter Äthylalkoholdampf beim Abkühlen ein abnormal grofses Volum einnimmt

§. 3. Temperaturverhältnisse.

A. Der kritische Koeffizient.

Im vorhergehenden wurden in den kritischen Daten einerseits additive, andererseits kolligative Eigenschaften aufgefunden. Erstere bezogen sich auf das Volum, als Vierfaches des Volums beim absoluten Nullpunkt, letztere auf das Volum verglichen mit dem theoretischen Werte beim kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur.

Geht man vom empirischen Ausdruck der letzten Beziehung aus, nach S. 14:

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = \frac{R}{3{,}7}$$

oder

$$V_k = \frac{R}{3{,}7} \cdot \frac{T_k}{P_k}$$

so zeigt sich, dafs die additiven Beziehungen im Volum auch im Quotienten $\frac{T_k}{P_k}$ auftreten müssen.

Auch die S. 12 abgeleitete theoretische Beziehung:

$$3V_k = b + \frac{RT_k}{P_k}$$

und

$$V_k = 3b$$

führt zu demselben Resultat, indem:

$$\frac{T_k}{P_k} = \frac{8b}{R},$$

wonach der Quotient T_k/P_k dem Volum beim absoluten Nullpunkt b proportional und also, wie dies, im wesentlichen additiver Natur sein würde.

Digitized by Google

Dieser Quotient T_k/P_k hat demnach eine gewisse Bedeutung und wurde von Guye[1]) als kritischer Koeffizient bezeichnet. Derselbe läfst sich auch annähernd additiv zusammenstellen aus folgenden Grundzahlen:

$C = 1{,}35$ $H = 0{,}57$ $\overset{\text{I}}{O} = 0{,}87$ $\overset{\text{II}}{O} = 1{,}27$ $Cl = 2{,}66$

$N = 1{,}6$ $\overset{\text{III}}{N} = 1{,}86$ $P = 3{,}01$

Doppelbindung $= 0{,}88$ Dreifache Bindung $= 1{,}03$.

Als Beispiel nehmen wir zunächst:

Ameisensaures Propyl $HC\langle{}^{O}_{OC_3H_7}$

$$4C + 8H + \overset{\text{I}}{O} + \overset{\text{II}}{O} = 5{,}4 + 4{,}56 + 0{,}87 + 1{,}27 = 12{,}1.$$

Gefunden ist:

$$T_k = 533{,}8 \qquad P_k = 42{,}7 \text{ Atm.},$$

also:

$$T_k/P_k = \frac{533{,}8}{42{,}7} = 12{,}5.$$

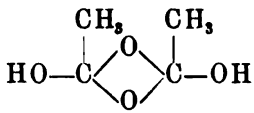
Wichtig ist, dafs auch hier wieder Andeutungen über Molekulargröfse vorliegen, indem z. B. für Essigsäure ($C_2H_4O_2$) gefunden wurde:

$$T_k/P_k = \frac{273 + 321{,}65}{57{,}1} = 10{,}4,$$

während:

$$2C + 4H + \overset{\text{I}}{O} + \overset{\text{II}}{O} = 2{,}7 + 2{,}28 + 0{,}87 + 1{,}27 = 7{,}12,$$

welche grofse Abweichung mit der schon allseitig festgestellten Thatsache in Einklang ist, dafs Essigsäure bei den kritischen Umständen teilweise doppelmolekular ist. Eine Formel:



würde führen zu:

$$4C + 8H + 4\overset{\text{I}}{O} = 5{,}4 + 4{,}56 + 3{,}48 = 13{,}44.$$

[1]) Thèses, 1891.

Digitized by Google

Eine zweite, nicht weniger wichtige Anwendung bezieht sich auf Phosphoniumchlorid PH_4Cl, dessen kritische Temperatur 50,5° nur wenige Grad oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Es ist hier:

$$T_k/P_k = \frac{273 + 50{,}5}{80} = 4,$$

während:

$$P + 4H + Cl = 3{,}01 + 2{,}28 + 2{,}66 = 7{,}95.$$

Es liegt nahe, die Ursache des hier abnormal kleinen kritischen Koeffizienten dem Zerfall in PH_3 und HCl zuzuschreiben. Daraus ginge dann wiederum mit Wahrscheinlichkeit hervor, dafs die Schmelzung des Chlorphosphoniums keine Schmelzung im eigentlichen Sinne, sondern eine Umwandlung in eine flüssige Mischung der Komponenten ist.

B. Der Siedepunkt.

1. Additive Beziehungen.

Die additiven Beziehungen, welche in den kritischen Koeffizienten vorliegen, sind auch in den Quotienten von Temperatur und Druck bei korrespondierenden Temperaturen zu erwarten; es ist dort die Temperatur ein gleicher Bruchteil von der kritischen:

$$T = \alpha T_k$$

und der Druck ein gleicher Bruchteil vom kritischen Druck:

$$P = \beta P_k,$$

also:

$$\frac{T}{P} = \frac{\alpha T_k}{\beta P_k} = \gamma \frac{T_k}{P_k}.$$

Die Beziehungen der kritischen Koeffizienten treten also auch im Quotienten T/P für korrespondierende Temperaturen auf. Wird hierzu berücksichtigt, dafs, entsprechend S. 26, die Siedepunkte nahezu korrespondierende Temperaturen sind, und dafs hier P gleich Eins ist, so sind in den Siedetemperaturen additive Beziehungen zu erwarten, wie auch Kopp speciell hervorgehoben hat. Wir können diese additive Beziehung auf diejenige, ebenfalls von Kopp betonte, im Molekularvolum beim Siedepunkt zurückführen[1]). Zunächst ist bei übereinstimmenden Temperaturen der

[1]) Orme Masson, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 595.

Digitized by Google

Quotient von Dampf- und Flüssigkeitsvolum konstant, falls keine Molekularverdoppelung stattfindet:

$$\frac{V_d}{V_{fl}} = k.$$

Ist ferner der gesättigte Dampf genügend verdünnt und V das Molekularvolum, so wird:

$$V_d = \frac{2T}{AP},$$

also:

$$T = 2kAPV_{fl}.$$

Bei Annahme des Siedepunktes als übereinstimmender Temperatur wird P gleich einer Atmosphäre, kPA konstant und also die Siedetemperatur T proportional dem Molekularvolum V_{fl}.

Der radikale Weg zur Prüfung, direktes Zurückgreifen auf die Elemente, ist hier zum Teil durch die vorhandenen Daten zugänglich. Benutzen wir z. B.:

Siedepunkt von	Wasserstoff . . .	— 238° C.	= 35° [1])	abs.	(H = 17)
„ „	Sauerstoff	— 181 „	= 91°	„	(O = 46)
„ „	Stickstoff	— 194 „	= 79°	„	(N = 39)
„ „	Chlor	— 33 „	= 239°	„	(Cl = 120)
„ „	Brom	63 „	= 336°	„	(Br = 168)
„ „	Jod	184 „	= 457°	„	(J = 229)
„ „	Phosphor	288 „	= 561°	„	(P = 140)
„ „	Quecksilber . . .	357 „	= 630°	„	(Hg = 630)
„ „	Schwefel	448 „	= 721°	„	(S = 90)

Einfache binäre Verbindungen:

Wasser	100°	ber.	34	+ 46	— 273	=	— 208
Ammoniak	— 39°	„	51	+ 39	— 273	=	— 183
Stickstoffoxyd	— 154°	„	46	+ 39	— 273	=	— 188
Salzsäure	— 84°	„	17	+ 120	— 273	=	— 136
Bromwasserstoff . . .	— 65°	„	168	+ 17	— 273	=	— 88
ClO_2	10°	„	120	+ 92	— 273	=	— 61
Cl_2O	20°	„	240	+ 46	— 273	=	13
Jodwasserstoff	— 34°	„	229	+ 17	— 273	=	— 27
PCl_3	78°	„	140	+ 360	— 273	=	227
$HgCl_2$	307°	„	630	+ 240	— 273	=	597
SH_2	— 62°	„	90	+ 35	— 273	=	— 148

Von streng additiven Beziehungen ist also nicht die Rede, was nicht wunder nehmen kann, da auch die Siedetemperaturen

[1]) Centralblatt 1899, 1, 912.

Digitized by Google

keine übereinstimmenden Temperaturen sind — laufen ja die kritischen Drucke immerhin ziemlich auseinander (15 Atm. für Wasserstoff, 200 für Wasser) —, und so mufste auch der Versuch von Kopp aufgegeben werden, indirekt aus den Verbindungen für jedes Element eine Zahl festzustellen und durch Summierung dieser Zahlen die Siedepunkte der Verbindungen zu erhalten. Dennoch ist die additive Beziehung nicht so völlig verdeckt, dafs nicht einige wichtige Regeln daran geknüpft werden könnten; wir wollen dieselben in nachstehendem vorführen.

a) Gleichheit der Siedepunkte von Isomeren.

Die Gleichheit der Siedepunkte bei Isomeren ist unmittelbare Schlufsfolgerung aus der Additivität. Dieselbe findet sich thatsächlich öfters bestätigt. Nehmen wir als Beispiel die Isomeren der Formel $C_9H_{18}O_2$ [1]):

Oktansaures Methyl . . .	192,9°	Buttersaures Amyl	184,8°
Heptansaures Äthyl . . .	187,1°	Essigsaures Heptyl	191,3°
Hexansaures Propyl . . .	185,5°	Ameisensaures Oktyl . . .	198,1°
Pentansaures Butyl . . .	185,8°		

b) Siedepunktssteigung mit der Molekulargröfse.

Sind die Verbindungen nicht isomer sondern polymer, oder, allgemeiner, ist das eine Molekül nach Art und Zahl der Atome gröfser als das andere, so ist meistens, wiederum dem additiven Charakter entsprechend, der höhere Siedepunkt beim gröfseren Molekül zu finden. Nehmen wir z. B. Stickstoffsauerstoffderivate:

Die kleinsten, zweiatomigen Moleküle haben die tiefsten Siedepunkte, waren lange sogen. permanente Gase:

O_2 — 181° N_2 — 194° NO — 154°,

die gröfseren, dreiatomigen sieden schon bedeutend höher:

O_3 — 106° N_2O — 87°,

dann folgt: $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ 26°,

schliefslich: N_2O_5,

bei gewöhnlicher Temperatur fest und sich oberhalb 50° zersetzend.

[1]) Hier und im nachfolgenden ist meistens die Zusammensetzung in Graham-Otto 1898 von Marckwald (erster Band, zweite Hälfte) benutzt.

Digitized by Google

c) Gleichen Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen gleiche Siedepunktsdifferenzen.

Bei gleichen Differenzen in der Zusammensetzung findet man öfters ziemlich gleiche Siedepunktsunterschiede, was wohl bei den Homologen, also bei den um CH_2 in der Zusammensetzung differierenden Verbindungen am allgemeinsten hervortritt. Nehmen wir die Ester als Beispiel:

Oktansaures Methyl	192,9°	Differenz	20,8°
Heptansaures „	172,1°	„	22,5°
Hexansaures „	149,6°	„	22,3°
Pentansaures „	127,3°	„	25°
Butansaures „	102,3°	„	22,8°
Propionsaures „	79,5°	„	22,2°
Essigsaures „	57,3°	„	24,8°
Ameisensaures „	32,5°		

so liegt die Temperaturdifferenz für CH_2 zwischen 20,8° und 25°, also, wie meistens, unweit 20°.

d) Verbindungen von mehr oder weniger flüchtigen Elementen.

Bei Ersatz von Elementen in einer Verbindung durch andere bedingt öfters die relative Flüchtigkeit dieser Elemente die Siedepunktsänderung, z. B.:

H_2	Sp. — 238	F_2	— 185°	Cl_2	— 33°	Br_2	59°	J_2	184°
C_6H_6	80,4°	C_6H_5F	85°	C_6H_5Cl	132°	C_6H_5Br	155°	C_6H_5J	190°

Direkt damit hängt zusammen, dafs, während Molekülvergröfserung im allgemeinen Siedepunktssteigung veranlafst, eine Anreicherung an dem so flüchtigen Wasserstoff kaum Änderung, öfters sogar Herabsetzung verursacht:

Benzol (C_6H_6) 80,4° Hexahydrobenzol (C_6H_{12}) 70°.

e) Molekulargewicht und Siedepunkt.

Wie es der additive Charakter mit sich bringt, ist eine abnorme Vergröfserung des Moleküls auf den Siedepunkt von grofsem Einflufs. Auf diesem Gebiete liegen auffällige Thatsachen vor,

Digitized by Google

welche eine Andeutung in Bezug auf das Molekulargewicht geben [1]).

Nehmen wir einerseits Körper wie Essigsäure, die schon beim kritischen Zustand wahrscheinlich zum Teil doppelmolekular sind. Hier ist der kritische Koeffizient nach S. 40 ein abnormal hoher, und dementsprechend auch der Siedepunkt. Darauf ist also wohl gröfstenteils die Siedepunktsdifferenz zurückzuführen zwischen Essigsäure (118°) und dem isomeren, wahrscheinlich monomolekularen Methylformiat (32,5°). Dementsprechend liegt der Siedepunkt der Essigsäure halbwegs zwischen diesem Wert und demjenigen, welcher sich auf ein doppeltes Molekül, also $C_4H_8O_4$, beziehen würde, und der wohl wenig verschieden von demjenigen (164,2°) des oxalsauren Methyls ($C_4H_6O_4$) sein wird.

Die Körper, welche, wie Methylalkohol, beim kritischen Zustand sich noch normal verhalten, jedoch als Flüssigkeit bei niederen Temperaturen doppelmolekular werden, zeigen nach S. 38 eine abnormale Abnahme der Maximaltension und damit ebenfalls eine Siedepunktserhöhung. Für Methylalkohol z. B. (Sp. 66°) läfst sich dies nachweisen, indem $(CH_3)_2O$ bei $-23°$ siedet und das niedere Homologe, d. i. H_4CO, also voraussichtlich bei $-43°$. Auch das Wasser siedet viel zu hoch (100°) für eine Verbindung H_2O, da es als das niedere Homologe des Methyloxyds $-63°$ Siedepunkt haben würde

Betont sei wiederum, dafs auch die kryoskopischen Methoden für Methylalkohol und Wasser, wie für die meisten hydroxylhaltigen Flüssigkeiten, auf Molekülverdoppelung weisen.

An nicht oder kaum flüchtigem Kohlenstoff fällt schliefslich auf, wie verschieden seine Molekularkonstitution von C oder C_2 sein mufs, da die Flüchtigkeit von C_2 etwa derjenigen eines Kohlenwasserstoffs mit zwei Atomen Kohlenstoff entsprechen würde.

2. Konstitutive Einflüsse.

Da nach S. 42 von vornherein die additiven Beziehungen beim Siedepunkt weniger ausgeprägt sind, indem die Siedepunkte

[1]) Vernon, Chem. News 64, 54. Nernst, Theoretische Chemie, 312.

Digitized by Google

von übereinstimmenden Temperaturen immerhin ziemlich entfernt sein können, ist der Spielraum für Erörterung von sogen. konstitutiven Einflüssen ein grofser, und so sind allmählich neben den mit dem additiven Charakter zusammenhängenden Regeln andere entstanden, die sich auf die Konstitution beziehen und also bei Isomeren in erster Linie zur Geltung kommen.

a) Siedepunktssteigung unter Einfluſs kräftiger Affinitäten.

Eine empirische Hauptregel ist die, daſs Verbindungen, welche sich unter Einfluſs kräftiger Affinitäten, also unter grofser Wärmeentwickelung bilden, hoch sieden und umgekehrt.

Schon in der Zusammenstellung auf S. 42 drückt sich dies aus, indem nur die unter Einwirkung von schwachen Affinitäten entstandenen Verbindungen, wie unterchlorigsaures Anhydrid, Stickstoffoxyd und Jodwasserstoff, Siedepunkte aufwiesen, die mit den aus den Elementen additiv erhaltenen Werten ziemlich in Einklang stehen, während in anderen Fällen, wie bei Salzsäure und Ammoniak, der Siedepunkt öfters um mehr als 100° höher liegt.

Sehr auffällige Beispiele lassen sich daran anknüpfen, indem z. B. die Nichtflüchtigkeit des unter kräftiger Affinität gebildeten Chlorkaliums neben der verhältnismäſsigen Flüchtigkeit der Bestandteile steht, und andererseits die Flüchtigkeit des unter geringerer Affinitätswirkung entstandenen Nickelkohlenoxyds, $Ni(CO)_4$, neben der Nichtflüchtigkeit des einen Bestandteils.

Der Gedanke drängt sich auf, daſs diese durch Affinität bedingte Siedepunktssteigerung damit zusammenhängt, daſs im Ausdruck:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

b klein, dementsprechend a grofs und also P klein wird.

Anhäufung von negativen Gruppen oder Atomen. Mit der obigen Hauptregel läſst sich eine Regelmäſsigkeit verknüpfen, die sich in dem den Siedepunkt herabsetzenden Einfluſs der Anhäufung der nachher genauer zu umschreibenden sogen.

Digitized by Google

negativen Gruppen oder Atome, wie Halogene, sauerstoffhaltige Gruppen und Cyan, äufsert. So zeigen z. B.:

H_2CClH_2CCl Sp. 84° und H_3CCHCl_2 Sp. 58° Diff. + 26°.

Mit diesem Satz hängt folgendes zusammen:

α) Falls negative Gruppen einander ersetzen, ist der Einfluſs von Fall zu Fall ziemlich gleich:

Falls z. B. Chlor durch Brom ersetzt wird, tritt eine Siedepunktssteigerung ein um meistens 22°.

β) Falls positive Gruppen einander ersetzen, trifft gleiches zu, wovon der Ersatz von H durch CH_3 bei Homologie wohl das verbreitetste Beispiel ist.

γ) Ersetzen negative Gruppen positive, z. B. Cl den Wasserstoff, so ist der Einfluſs ein ganz verschiedener, je nachdem schon negative Gruppen vorhanden sind oder nicht. Im ersten Fall z. B.[1]) tritt:

Cl in CH_3	66°	im Mittel Steigerung
Cl „ CH_2Cl	39°	„ „ „
Cl „ $CHCl_2$	13°	„ „ „

Ein sehr merkwürdiges Beispiel verdanken wir der Untersuchung von Henry über die gechlorten Acetonitrile:

$NCCH_3$ 81° $NCCH_2Cl$ 123° $NCCHCl_2$ 112° $NCCCl_3$ 83°

+ 42° — 11° — 29°

Hier veranlaſst also das statt Wasserstoff eintretende Chlor sogar eine Siedepunktsabnahme.

b) Einfluſs der Molekularsymmetrie.

Neben der Wirkung von kräftigen Affinitäten ist die Symmetrie des Moleküls von Einfluſs und drückt im allgemeinen den Siedepunkt herab[2]). Schon in der S. 43 angeführten Reihe von isomeren Estern ist dieser Einfluſs erkennbar, da der Siedepunkt am höchsten liegt bei möglichst ungleicher Verteilung der Kohlenstoffatome:

Oktansaures Methyl 192,9° Ameisensaures Oktyl 198,1°,

[1]) van't Hoff, Ansichten über org. Chemie 2, 20, 22, 26. — [2]) Earp. Phil. Mag. (5) 35, 458, 1893. Nernst, Theoretische Chemie, 1898, 314.

Digitized by Google

während im umgekehrten Fall ein Minimum vorliegt:

Buttersaures Amyl 184,8°.

In den einfachen Kohlenwasserstoffen kommt dies ebenfalls zur Geltung:

$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_3$ . . . . . 38°
$(H_3C)_2CHCH_2CH_3$ . . . . . 30°
$(H_3C)_4C$ . . . . . 9,5°

Ähnliches trifft schliefslich bei Alkoholen, Äthern, Aminen, Merkaptanen, Halogeniden, kurz bei Verbindungen der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n+1}X$$

ein, indem bei möglichst centraler Lage von X immer der tiefste Siedepunkt zu finden ist.

§. 4. Kalorische Verhältnisse.

Wir wollen unter diesem Hauptabschnitt dasjenige zusammenfassen, was sich auf die bei physikalischen Verwandlungen verbrauchte oder abgegebene Wärmemenge bezieht. Wir stellen dabei die Behandlung der latenten Dampfwärme voran, weil dieselbe sich im Anschlufs an die Zustandsgleichung vorführen läfst; in zweiter Linie kommt dann die specifische Wärme, wo die Verknüpfung mit theoretischen Gesichtspunkten eine schon weniger ausgebildete ist.

A. Die latente Dampfwärme.

Bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in der bekannten Form (Heft 1, S. 11):

$$AVdP = q\,\frac{dT}{T}$$

auf den Akt des Verdampfens ist V die Volumzunahme bei der Verdampfung und kann, falls das Flüssigkeitsvolum ein relativ kleines ist, was bei kleinen Werten von P zutrifft, in erster Annäherung dem Dampfvolum selber gleichgestellt werden, wonach dann, unter Anwendung von:

$$APV = 2\,T$$

Digitized by Google

folgende Beziehung erhalten wird:

$$\frac{dP}{P} = q\,\frac{dT}{2\,T^2},$$

wo q sich nunmehr auf die molekulare Menge bezieht. Die Regel der übereinstimmenden Zustände läfst sich auf diese Beziehung anwenden nach Umgestaltung in:

$$\frac{dP}{P} : \frac{dT}{2\,T} = \frac{q}{T}.$$

Das erste Glied ist offenbar für übereinstimmende Zustände konstant. Haben z. B. zwei Substanzen einen kritischen Drück und eine kritische Temperatur von resp. P'_k und P''_k, T'_k und T''_k, so sind bei zwei dicht zusammenliegenden übereinstimmenden Temperaturen folgende Zustände vorhanden.

Beim ersten Körper:

$$\begin{array}{rcl} \alpha P'_k & \text{und} & \beta T'_k \\ (\alpha + d\alpha)\ P'_k & \text{„} & (\beta + d\beta)\ T'_k, \end{array}$$

beim zweiten entsprechend:

$$\begin{array}{rcl} \alpha P''_k & \text{und} & \beta T''_k \\ (\alpha + d\alpha)\ P''_k & \text{„} & (\beta + d\beta)\ T''_k, \end{array}$$

also im ersten Fall, wie im zweiten:

$$\frac{dP}{P} : \frac{dT}{T} = \frac{d\alpha}{\alpha} : \frac{d\beta}{\beta}.$$

Insoweit die Siedepunkte nach Guldberg (S. 26) als übereinstimmende Temperaturen zu betrachten sind, gilt nun auch dafür:

$$\frac{q}{T} = \text{konstant},$$

was einer schon längst von Deprez und Trouton hervorgehobenen Regel entspricht: der Quotient von molekularer latenter Dampfwärme und absoluter Siedetemperatur ist konstant.

Nachfolgende Zahlen mögen dies belegen:

Substanz	$W = \frac{q}{M}$	$T - 273$	$\frac{q}{T}$
Benzol	94,4	80,2	20,85
Methylformiat	110,1	31,8	21,68
Schwefelkohlenstoff	86,7	46	20,32
Phosphorchlorür	51,4	76	20,07

Digitized by Google

Substanz	$W = \frac{q}{M}$	$T - 273$	$\frac{q}{T}$
Zinnchlorid	30,5	113,9	20,49
Äthylenbromid	43,8	131,5	20,38
Methyljodid	46,1	43,8	20,66
Tetrachlorkohlenstoff . . .	46,4	76,7	20,42
Dyäthylamin	91	56	20,07

Wichtig sind die Abweichungen bei abnormaler Molekulargröfse.

Ist, wie bei der Essigsäure, schon der gesättigte Dampf abnorm hochmolekular, so gilt die Beziehung:

$$APV = 2T,$$

nicht für das normale Molekulargewicht ($C_2H_4O_2 = 60$), sondern für einen gröfseren Wert (etwa 97 nach Heft II, S. 41); darauf mufs sich dann auch q beziehen. Geschieht das nicht, so fällt der Quotient q/T abnorm klein aus, und es ergiebt sich:

$$W = 97 \qquad T - 273 = 118{,}5 \qquad \frac{q}{T} = 14{,}87.$$

Ist, wie bei Äthylalkohol, der Dampf normal, die Flüssigkeit jedoch zum Teil doppelmolekular, so fällt q zu grofs aus:

$$W = 216{,}5 \qquad T - 273 = 78{,}2 \qquad \frac{q}{T} = 28,$$

was ebenfalls aus verschiedenen Gründen ersichtlich ist. Einerseits tritt zur latenten Verdampfungswärme ein Wärmebetrag hinzu, der bei Spaltung der Doppelmoleküle absorbiert wird; dadurch wird also q abnorm hoch. Andererseits hat, nach S. 38, die Bildung von Doppelmolekülen eine abnorm starke Abnahme der Maximaltension (dP) zur Folge, was nach der S. 48 erwähnten thermodynamischen Beziehung notwendigerweise mit einem abnorm hohen q-Wert Hand in Hand gehen mufs.

Seitdem die molekulare Siedepunktserhöhung t mit der latenten Verdampfungswärme W in Beziehung steht (Heft II, S. 49), indem:

$$t = \frac{0{,}0198\,T^2}{W} = \frac{0{,}0198\,T^2 M}{q} = \frac{0{,}0198\,TM}{20{,}63} = 0{,}00096\,TM,$$

wirft auch die molekulare Siedepunktserhöhung auf die Molekulargröfse M des Lösungsmittels Licht. Normale Lösungsmittel geben thatsächlich einen Wert für t/TM, welcher unweit 0,00096 liegt:

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff 0,00096, Benzol 0,00095. Für Essigsäure wird, falls $M = 60$ genommen wird, eine abnorm hohe Zahl 0,00108 gefunden; für Wasser und Äthylalkohol resp. 0,00076 und 0,00072, also eine abnorm kleine, wie nach obigem zu erwarten war [1]).

Hinzugefügt sei, dafs die Abweichung der latenten Verdampfungswärme von Trouton's Regel wohl eines der aussichtsvollsten Merkmale ist, um sich auch über den Betrag der Molekularverdoppelung zu orientieren, da derselbe mit dieser Abweichung sehr annähernd proportional sein dürfte.

Schliefslich ist zu bemerken, dafs, indem q/T bei korrespondierenden Temperaturen konstant ist und T dabei gleichen Bruchteilen von der kritischen Temperatur entspricht, q bei den genannten Temperaturen auch der kritischen Temperatur proportional ist. Ein besonderes Interesse beansprucht auch hier wieder der absolute Nullpunkt als übereinstimmende und gleiche Temperatur, wobei die Molekularbewegung aufgehört hat. Die molekulare latente Verdampfungswärme, die hier nichts anderes ist als die gegen die innere Anziehung bei Ausdehnung bis ins Unendliche geleistete Arbeit, wäre auch der kritischen Temperatur proportional, wozu auch die Beziehungen auf S. 12 und 54 führen.

B. Die specifische Wärme.

Wird einem Körper Wärme zugeführt, ohne dafs dabei Änderung des Aggregatzustandes eintritt, so ändern sich im allgemeinen sein Volum und seine Temperatur. Ersteres bringt wiederum einen Wärmeverbrauch zur Leistung innerer und äufserer Arbeit mit sich, und so läfst sich das Ganze in drei Teile zerlegen, deren jeder einzeln zu betrachten ist. Es ist hierbei geeignet, mit den äufserst verdünnten sogen. idealen Gasen anzufangen, da dort die innere Ausdehnungsarbeit gleich Null wird.

1. Specifische Wärme der idealen Gase.

Die Wärme, welche beim Erhitzen von verdünnten Gasen wesentlich nur zur Erwärmung und zur Leistung äufserer

[1]) Herz, Molekulargröfse der Körper (Ahrens Sammlung) 1899.

Digitized by Google

Arbeit dient, läfst sich experimentell und rechnerisch in beide Teile zerlegen.

Experimentell, indem man bei der kalorimetrischen Bestimmung der Volumänderung vorbeugt und also die specifische Wärme bei konstantem Volum bestimmt. Wir wollen dieselbe, bezogen auf das Kilogrammmolekül, mit C_v bezeichnen.

Rechnerisch, indem man von der specifischen Wärme bei nicht konstantem Volum die in äufsere Arbeit umgewandelte Wärme abzieht. Einfach gestaltet sich diese Rechnung, falls die sogen. specifische Wärme bei konstantem Druck (C_p pro Kilogrammmolekül) bestimmt wurde. Die äufsere Arbeit pro 1° entspricht dann:

$$\frac{dAPV}{dT} = \frac{d\,2T}{dT} = 2.$$

Dem entsprechen auch folgende Angaben:

	C_p	C_v	$C_p - C_v = 2$
O_2	6,96	4,96	2
N_2	6,83	4,83	2
$C_{10}H_{16}$	68,8	66,8	2

Die also rein zur Temperaturerhöhung dienende Wärme C_v hat, kinetisch betrachtet, zwei Änderungen veranlafst: beim Molekül die Geschwindigkeit erhöht, resp. bei seinem Schwerpunkt, wodurch der äufsere Druck ansteigt; in den Atomen ebenfalls die Bewegung beschleunigt, aber zudem die Atomentfernung vergröfsert, wodurch chemischer Zerfall vorbereitet wird. Wiederum läfst sich der erste Faktor allein betrachten, indem man einatomige Gase berücksichtigt; dort läfst sich sogar die specifische Wärme direkt aus der kinetischen Theorie berechnen.

Nach früherem ist ja (Heft II, S. 9):

$$PV = {}^1/_3\, NMC^2,$$

wo N die Zahl der Moleküle im Volum V (in Mr^3), M deren Masse, C deren Geschwindigkeit; also ist die lebendige Kraft der Molekularbewegung:

$${}^1/_2\, NMC^2 = {}^3/_2\, PV,$$

und falls NM der Masse des Kilogrammmoleküls entspricht, wird diese Arbeit in Kalorien

$${}^3/_2\, APV = 3\,T.$$

Digitized by Google

Bei einem beliebigen Gase ist also z. B. bei 0° pro Kilogrammmolekül die in Kalorien ausgedrückte Arbeit der Molekularbewegung $3.273 = 819$ Kalorien.

Die specifische Wärme bei konstantem Volum ist demnach:

$$C_v = \frac{d}{dT} 3T = 3$$

und bei konstantem Druck:

$$C_p = C_v + 2 = 5.$$

Für Quecksilber haben sich beide Zahlen bekanntlich bestätigt und sind geradezu das Merkmal eines einatomigen Gases geworden. Denn handelt es sich um mehratomige, so wird ebensowohl C_v als C_p vermehrt um die Kalorien, welche zur Beschleunigung der Atombewegung und Entfernung der Atome dienen müssen, und wir haben:

$$C_v = 3 + a \qquad C_p = 5 + a.$$

Dementsprechend wurde, wie oben angegeben, bei den mehratomigen Gasen C_v und C_p immer gröfser als resp. 3 und 5 gefunden. Andererseits läfst sich bekanntlich das Verhältnis

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + a}{3 + a}$$

aus der Schallgeschwindigkeit ermitteln und ergiebt sich nach Kundt und Warburg für Quecksilber, der Theorie entsprechend, auf:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67,$$

für andere Gase wird:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + a}{3 + a} < 1{,}67 > 1,$$

wie sich auch oben für O_2 z. B. herausstellte:

$$C_p : C_v = 6{,}96 : 4{,}96 = 1{,}4.$$

Sehr wichtige Anwendung hat das Kriterium neulich bei den von Ramsay entdeckten Gasen Argon, Helium, Neon, Metargon und Krypton gefunden, die sich alle einatomig zeigten.

Ein zweites Merkmal tritt noch hinzu. Die specifische Wärme ist bei einatomigen Gasen unabhängig von der Temperatur, wäh-

Digitized by Google

rend bei mehratomigen sich nach Le Chatelier[1]) die specifische Wärme zusammenstellt aus einem von der Temperatur unabhängigen und einem davon abhängigen Teil, welche resp. der Zunahme der Molekular- und Atombewegung entsprächen:

$$C_p = 6{,}5 + bT.$$

Der Koeffizient b nimmt mit der Zusammengesetztheit des Moleküls zu und ist z. B.:

für H_2, N_2, O_2 und CO . . . . . $b = 0{,}001$

für $(C_2H_5)_2O$. 0,0738

entsprechend der sehr hohen molekularen specifischen Wärme bei vielatomigen Gasen.

Es sei schliefslich noch erwähnt, dafs bei Chlor, Brom und Jod die specifische Wärme abnormal hoch ist:

C_p 8,81 8,88 8,53,

vielleicht zusammenhängend mit der später auftretenden Dissociation in Atome und einer vorhergehenden Lockerung ihrer Bindungen.

2. Specifische Wärme von Flüssigkeiten.

Während in der specifischen Wärme der Gase, zumal bei äufserster Verdünnung oder bei konstantem Volum, die Molekularattraktion keine Rolle spielt, tritt dieselbe bei Flüssigkeiten, falls Erwärmung Volumänderung veranlafst, in den Vordergrund. Wir wollen dieselbe rechnerisch verfolgen und bemerken zunächst, dafs, im Einklang mit der Erwartung, die specifische Wärme der Gase bei konstantem Volum sich durch starke Kompression nicht ändert; Mallard und Le Chatelier gingen hierbei bis zu 7000 Atmosphären, und so ist bei Flüssigkeiten anzunehmen, dafs die specifische Wärme in erster Linie diesen beim Dampf auftretenden Wärmewert darstellt, darüber hinaus aber bei Volumänderung eine Ausdehnungsarbeit, während bei Flüssigkeiten, in denen sich Doppelmoleküle spalten, auch dieser Faktor zu berücksichtigen ist.

Nehmen wir als einfachsten Fall das flüssige Quecksilber, das möglicherweise auch als Flüssigkeit wesentlich aus ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, 1, 456.

Digitized by Google

atomigen Molekülen besteht. Nach S. 51 läfst sich aus der kinetischen Theorie die specifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volum im Einklang mit dem thatsächlichen Ergebnis auf 3 pro Kilogrammmolekül berechnen, d. i. also auf $^3/_{200} = 0{,}015$ pro Kilogramm. Im flüssigen Quecksilber tritt die Ausdehnungsarbeit hinzu.

Nehmen wir zu dessen Berechnung an, dafs es sich bei der inneren Molekularanziehung um eine Kraft handelt, die dem Quadrat der Dichte proportional, also dem Quadrat vom Volum eines Kilogramms, vom sogen. specifischen Volum, umgekehrt proportional sich ändert, somit:

$$K = \frac{a}{V^2},$$

dann ist die Ausdehnungsarbeit:

$$A = \int \frac{a}{V^2}\, dV = -\frac{a}{V} + const.,$$

also bei Ausdehnung von V_1 auf V_2:

$$A = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right),$$

worin sich a aus der inneren latenten Verdampfungswärme L berechnen läfst. Dieselbe entspricht ja der zur Ausdehnung auf das sehr grofse Dampfvolum verbrauchten Arbeit, und so entsteht[1]):

$$L = a\left(\frac{1}{V_fl} - \frac{1}{V_d}\right) = a\,(D_fl - D_d),$$

worin V_fl und V_d resp. das Flüssigkeits- und das Dampfvolum darstellen, D_fl und D_d die Dichte, so dafs meistens das zweite Glied vernachlässigbar ist und einfach erhalten wird:

$$L = a D_fl,$$

wo für Quecksilber bei 350°:

$$L = 56.$$

Die Ausdehnungsarbeit beim Erwärmen ist bei dieser Temperatur pro 1°, indem der Ausdehnungskoëffizient dabei 0,00026 beträgt:

$$A = a\left(D_fl - \frac{D_fl}{1{,}00026}\right) = 0{,}00026\, a D_fl = 0{,}00026 \cdot 56 = 0{,}015,$$

[1]) Bakker, Inaugural-Dissertation 1888.

Digitized by Google

was mit der nach obigem für die Zunahme der lebendigen Kraft der Molekular- oder Atombewegung dienenden, ebenfalls 0,015, zu 0,03 führt, welche Zahl der thatsächlichen specifischen Wärme des flüssigen Quecksilbers bei dieser Temperatur 0,032 sehr nahe kommt.

Während sich also bei dem aus freien Atomen bestehenden Quecksilber die specifische Wärme aus der latenten Dampfwärme ohne weiteres berechnen läfst, ist bei Körpern mit mehratomigen Molekülen noch die der Rechnung nicht zugängliche, experimentell gefundene specifische Wärme als Gas oder Dampf bei konstantem Volum hinzuzuziehen. Beim Äthyläther z. B. ist dieselbe zwischen 25° und 111° gleich 0,4, und indem die latente Dampfwärme gleich 90, der Ausdehnungskoëffizient gleich 0,0017 ist, entsteht für die specifische Wärme des flüssigen Äthers:

$$0{,}4 + 90 \,.\, 0{,}0017 = 0{,}553,$$

was wiederum den Thatsachen angenähert entspricht.

3. Differenz der specifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf.

Verknüpfen wir die Beziehung von S. 54:

$$L = a\, D_f,$$

welche bei Temperaturen ziemlich unterhalb der kritischen gilt, mit der Regel der geraden Mittellinie, wonach bei diesen Temperaturen die Flüssigkeitsdichte linear mit denselben abnimmt, so wird auch die latente Verdampfungswärme dasselbe thun. Folge von Troutons Regel ist nun aber, dafs diese Abnahme für molekulare Mengen von Körper zu Körper gleich ist, indem beim absoluten Nullpunkt und bei irgend einer anderen übereinstimmenden Temperatur die molekularen latenten Verdampfungswärmen den kritischen Temperaturen proportional sind. Wir haben danach für irgend ein Körperpaar:

$$L_{aT_k} : L'_{aT'_k} = T_k : T'_k = L_0 : L'_0,$$

oder:

$$L_{aT_k} - L_0 : L'_{aT'_k} - L'_0 = T_k : T'_k,$$

Digitized by Google

also: $\frac{L_{\alpha T_k} - L_0}{\alpha T_k}$ oder $\frac{\Delta L}{\Delta T} = const.$

Andererseits ist aber die Änderung der latenten Dampfwärme mit der Temperatur, der Unterschied zwischen specifischen Wärmen in Flüssigkeit und Dampf gleich, so dafs sich auch für diese Unterschiede ein konstanter Wert ergiebt.

Die Abweichungen von dieser Regel, die offenbar vorliegen müssen, falls in der Flüssigkeit beim Erwärmen Spaltung von Doppelmolekülen erfolgt, werden die Abnahme der latenten Dampfwärme verkleinern, resp. in Zunahme verwandeln können; sie zeigen sich z. B. beim Äthylalkohol in einem unweit 10° liegenden Minimum: die latente Dampfwärme ist bei 0° 220,9, bei 10° 211,2, bei 20° 220,6.

4. Specifische Wärme der festen Körper.

Wiewohl der feste Zustand ziemlich aufser Bereich der theoretischen Behandlung liegt, ist doch die Erörterung der specifischen Wärme fester Körper geboten, weil die Zahlenwerte bekanntlich durch die Dulong- und Petitsche Regel mit den Atomgewichten verknüpft sind. Wir wollen also hier das empirische Material ganz in den Vordergrund stellen und nur zum Schlufs kurz an die theoretischen Gesichtspunkte anknüpfen.

α) Die Regel von Dulong und Petit.

Bekanntlich wurde von Dulong und Petit gefunden, dafs die specifische Wärme der Elemente in festem Zustande ihrem Atomgewicht im grofsen Ganzen umgekehrt proportional ist und also das Produkt von beiden Gröfsen oder die sogen. Atomwärme nahezu konstant ist und zwar etwa 6 beträgt. Physikalisch gedeutet sagt dies aus, dafs zum Erwärmen einer atomistischen Menge in Kilogrammen von 0° auf 1° etwa sechs Kalorien erforderlich sind. Das Kupfer z. B. mit einem Atomgewicht von 63 hat eine specifische Wärme gleich 0,095.

Dem Charakter einer Regel entsprechend trifft die Beziehung nicht allgemein zu; die Ausnahmen sind aber mit anderen Eigen-

Digitized by Google

schaften verknüpft und finden sich in erster Linie nur scharf ausgeprägt bei Elementen mit kleinen Atomgewichten; vom Kalium (Atomgewicht 39) an aufwärts ist die gröfste Abweichung in der Atomwärme, immer oberhalb sechs liegend, beim Jod mit 6,9. Bei den kleineren Atomgewichten zeigen sich die grofsen Abweichungen in den abnormal kleinen specifischen Wärmen und fallen bemerkenswerterweise mit dem kleinen Atomvolum zusammen, wie folgende Tabelle zeigt:

Elemente	Spec. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme	Atomvolum
Lithium	0,9408	7,03	6,6	11,9
Beryllium	0,4084	9,1	3,79	4,3
Borium	0,254	11	2,79	4,1
Kohlenstoff	0,1469 (Diamant)	12	1,76	3,4
Natrium	0,2934	23,05	6,76	23,7
Magnesium	0,2499	24,36	6,09	13,3
Aluminium	0,2143	27,1	5,8	10,1
Silicium	0,163	28,4	4,63	11,4
Phosphor	0,202	31	6,26	17
Schwefel	0,1776	32,06	5,7	15,7
Kalium	0,1655	39,15	6,47	45,5

Bis zu einem gewissen Grade ist also die Atomwärme eine periodische Funktion des Atomgewichts, wie auch das Atomvolum. Nur sind die Abweichungen in der ersten Periode von Lithium bis Natrium sehr grofs, mit 1,76 als Minimum bei Kohlenstoff, in der zweiten Periode von Natrium bis Kalium schon geringer, mit 4,63 als Minimum bei Silicium, während nach Kalium die Werte nicht mehr unter sechs kommen, immerhin mit Minimalwerten bei den kleinen Atomvolumen.

Vielmals, jedoch ohne durchgreifenden Erfolg, ist versucht, die Abweichung der Dulong- und Petitschen Regel auf Nebenumstände zurückzuführen. Spring wies auf die Möglichkeit hin, dafs die Ausdehnungsarbeit verschiedentlich störend einwirke, und bestimmte die specifische Wärme einiger Legierungen (von d'Arcet u. A.), die ein Dichteminimum aufweisen, in der Nähe des Dichteminimums, ohne dabei jedoch zu scharfer Gesetz-

Digitized by Google

mäfsigkeit zu kommen [1]). Weber fand, dafs die abnormal kleinen Atomwärmen bei Kohlenstoff, Bor und Silicium sich bei steigender Temperatur dem Werte sechs nähern; so waren die Atomwärmen des:

Graphits bei 1000°	5,58
Bors bei 233°	4,03
Siliciums bei 232°	5,7

Dies steht im Einklang mit der Bemerkung, dafs die kleinen Atomwärmen bei kleinen Atomvolumen auftreten. Dann fand aber Behn [2]), dafs bei anderen Elementen die Atomwärme bei tiefen Temperaturen bedeutend unter sechs sinkt und beim Eisen z. B. von 6,3 auf 4 heruntergeht, falls statt Temperaturen zwischen 18° und 100° tiefere, von — 79° bis — 186°, gewählt werden.

β) Anwendung der specifischen Wärme bei Atomgewichtsbestimmung.

Da die Atomwärme bei Atomgewichten oberhalb 39 zwar nicht genau, aber doch annähernd 6,5 entspricht, ist eine Atomgewichtsbestimmung nach der Beziehung:

$$A_g = \pm \frac{6{,}5}{S_w}$$

möglich, welche zwar keine genaue Zahl anzugeben gestattet, aber, falls eine Wahl zwischen ziemlich weit auseinander liegenden Werten zu treffen ist, die Entscheidung herbeiführt, was gerade häufig bei Atomgewichtsbestimmungen der Fall ist, wie an einem historischen Beispiel sich zeigen läfst. Als Mendelejeff das periodische System aufstellte, lag im Indium eine Schwierigkeit vor; demselben wurde das Atomgewicht 76 beigelegt, und gerade eine derartige Zahl pafste in das System nicht mehr, indem schon die Elemente Arsen und Selen vorlagen:

As 75, Se 79.

Dazu bemerkte aber Mendelejeff, dafs nach der Analyse des Chlorids:

38 Indium auf 35,4 Chlor

[1]) Siehe auch Richarz, Wied. Ann. 48, 712. — [2]) Wied. Ann. 1898, S. 242.

Digitized by Google

noch andere Atomgewichte für Indium möglich sind, da 76 sich auf Annahme der Formel:

$$In Cl_2$$

gründet, während z. B. $InCl_3$ zur Zahl:

$$76 \cdot \frac{3}{2} = 114$$

führen würde, was im periodischen System einer gerade vorhandenen Lücke zwischen Cadmium und Zinn entsprach:

$$Cd\ 112 — Sn\ 119.$$

In einem derartigen Falle kann die specifische Wärme Aushülfe bringen, dieselbe wurde mit dem Ergebnisse:

$$0{,}057$$

von Bunsen bestimmt, und die Wahl ist demnach nicht mehr zweifelhaft, indem:

$$0{,}057 \,.\, 76 = 4{,}3,$$
$$0{,}057 \,.\, 114 = 6{,}5,$$

und also nur das Atomgewicht 114 mit Dulong und Petits Regel stimmt.

γ) Additiver Charakter der specifischen Wärme fester Körper. (Neumanns Regel.)

Während Dulong und Petit die Beziehungen zwischen den Elementen hinsichtlich der specifischen Wärme feststellten, erzielte Neumann Analoges für die Beziehung zwischen Verbindung und deren Bestandteilen und kam zu einem einfachen additiven Verhältnis, indem die zum Erwärmen einer molekularen Menge notwendige Wärme (M_w) sich als die Summe der für die Bestandteile notwendigen Mengen (A_w) ergab und also in dieser Hinsicht, wie beim Gewicht, die Verbindung sich als Mischung verhält, jedoch nur annähernd. Drücken wir dies symbolisch aus:

$$M_w = \Sigma A_w,$$

oder, indem die Atomwärme für jedes Element annähernd gleich 6,5 ist:

$$M_w = 6{,}5\, n,$$

worin n die Anzahl der Atome, aus denen das Molekül aufgebaut ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, dafs letzterer Ausdruck nur

Digitized by Google

gilt für Verbindungen derjenigen Elemente, welche der Dulong- und Petitschen Regel gehorchen.

Als Beispiel wählen wir Jodblei (PbJ_2), dessen Elemente mit ihrem hohen Atomgewicht unter Dulong und Petits Regel fallen. Es wird dann:

$$M_w = 3 . 6{,}5 = 19{,}5,$$

also ist die specifische Wärme (S_w) des Jodbleis, beim Molekulargewicht $207 + 2 . 127 = 461$:

$$S_w = \frac{19{,}5}{461} = 0{,}042.$$

Eine Anwendung knüpft sich an Neumann's Regel dadurch an, dafs sie erlaubt, von Elementen, deren specifische Wärme in festem Zustande sich nicht direkt ermitteln läfst, dieselbe annähernd zu bestimmen. Als Beispiel wählen wir Sauerstoff und ermitteln dessen specifische Wärme aus derjenigen (0,156) von Fe_3O_4. Es wird dann:

$$M_w = 232 . 0{,}156 = 36{,}2,$$

$$M_w = \Sigma A_w = 3 . 6{,}5 + 4\,x = 36{,}2 \qquad x = 4{,}17,$$

also wäre 4,17 die Atomwärme des Sauerstoffs.

δ) Theoretische Darlegungen.

Während es der experimentellen Forschung nicht gelang, die Regel von Dulong und Petit in eine strengere Form umzugestalten, und andererseits der feste Zustand bis jetzt nicht mit Erfolg in den Bereich der molekular-mechanischen Auffassung gebracht werden konnte, ist man theoretischerseits auf vielleicht zufällige Beziehungen mit erklärten Thatsachen hingewiesen.

Vor allem ist dann hervorzuheben, dafs die Sachlage beim festen Körper sich insoweit einfacher stellt als bei Flüssigkeiten, als die Ausdehnungsarbeit kaum in Betracht kommt und die specifischen Wärmen bei konstantem Volum unwesentlich von den der Dulong und Petitschen Regel zu Grunde liegenden Werten differieren. In zweiter Linie dürfte das bei Flüssigkeiten auftretende verwickelnde Moment der Bildung oder Spaltung von Doppelmolekülen für den festen Zustand ausgeschlossen sein.

Auffällig ist es dann, dafs die Atomwärme der festen Körper

Digitized by Google

sich quantitativ an das einatomige gasförmige Quecksilber anschliefst, wofür Rechnung und Versuch zum Wert 3 für konstantes Volum führen. Bemerkenswert ist einerseits, dafs unter den wahrscheinlich einatomigen Elementen den Metallen bis jetzt keine beobachtete Atomwärme unterhalb dieses Wertes zukommt, und dafs es nach Behns Untersuchungen bei einigen derselben aussieht, als wäre drei der untere Grenzwert:

Elemente	Atomwärme		
	100° bis 18°	18° bis — 79°	— 79° bis — 186°
Kupfer	6	5,6	4,5
Nickel	6,4	5,8	4,3
Eisen	6,3	5,6	4
Aluminium	6	5,3	4,2

Die unterhalb drei liegenden Werte finden sich bei Elementen wie Kohlenstoff vor, deren Moleküle höchst wahrscheinlich aus mehreren Atomen bestehen.

Andererseits liegen die höchsten bis jetzt gefundenen Werte gerade um das Doppelte von drei herum und übersteigen sechs nur wenig, was bei Mitberechnung der Ausdehnungsarbeit noch abnimmt.

An diese Betrachtungen schliefst sich die Auffassung von Richarz an, wonach im festen Körper die Atome sich um Centren bewegen und die Erwärmung einerseits eine Erhöhung der lebendigen Kraft dieser Bewegung zur Folge hat, was, wie bei den Gasen, drei Kalorien pro Kilogrammatom entspräche. Hinzuzufügen sei eine Zunahme der potentiellen Energie, welche, falls es sich um Rotation um einen festen Punkt nach den Newtonschen Anziehungsgesetzen handelt, der Zunahme der lebendigen Kraft gleich käme, also zusammen die sechs Kalorien, welche in Dulong und Petits Regel auftreten.

§. 5. Kapillarität und Oberflächenspannung.

A. Beobachtungen.

Die molekularen Anziehungen, welche sich schon bei den Gasen zeigen und dort eine Abweichung vom Boyleschen Satze veranlassen in dem Sinne, dafs der von den Molekülstöfsen ver-

Digitized by Google

anlafste Druck vermindert wird (also Verzögerung der nach auswärts gerichteten Bewegung), haben bei Flüssigkeiten die nach auswärts gerichtete Bewegung besiegt. Während Gase ihr Volum zu vergröfsern suchen, besteht bei Flüssigkeiten das umgekehrte Bestreben, ein Binnendruck also. Derselbe ist Ursache von der relativ grofsen Flüssigkeitsdichte und von der Bildung einer möglichst kleinen Oberfläche, somit von Annahme der Kugelform bei Abwesenheit äufserer Kräfte. In vieler Hinsicht ist dadurch eine Flüssigkeit vergleichbar mit einem in einer elastischen Membran enthaltenen Gase, resp. einer Seifenblase, nur dafs die hier von der Membran herrührende Elasticität bei einer Flüssigkeit durch innere Anziehung verursacht wird. Diese also in einer Flüssigkeitsoberfläche bestehende Spannung wird Oberflächenspannung genannt und läfst sich erstens verfolgen als Kraft, welche die Oberfläche zu verkleinern sucht. Jede Kraft, welche die Flüssigkeitsoberfläche zu vergröfsern sucht, trifft also auf einen Widerstand, und die Flüssigkeitsform ändert sich unter Vergrösserung der Oberfläche, bis Gleichgewicht eintritt.

Bei den vielen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung kommt meistens die Schwere als Kraft zur Wirkung, welche die Oberfläche zu vergröfsern sucht, am einfachsten bei Benutzung einer Kapillare. Wir wollen uns auf diese Methode beschränken, weil sie in der von Ramsay und Shields ausgearbeiteten Form für die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Eigenschaften jetzt am wichtigsten ist.

Die Beschreibung des einfachen hierzu benutzten Apparates folge zunächst.

Derselbe [1]) war bei den betreffenden Versuchen eine Kapillare, welche sich willkürlich senken und heben liefs, derart, dafs bei der Beobachtung der Meniskus der aufgesaugten Flüssigkeitssäule immer an derselben Stelle befindlich war, wodurch die Vergleichbarkeit der Resultate etwas gewann. Dann aber war sowohl die Kapillare wie die Flüssigkeit in einem Rohre befindlich, das sich nach Evakuieren zuschmelzen liefs, um im Dampfbad bei ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 458.

Digitized by Google

schiedenen Temperaturen konstant gehalten werden zu können. Hinzugefügt sei, dafs die Vorrichtung zum Heben und Senken der Kapillare ein aufserhalb des Ganzen angebrachter Elektromagnet war, der auf ein geeignet an der Kapillare angebrachtes Eisenstück seine Wirkung ausübte.

B. Molekulargewicht und Oberflächenspannung.

Bei den vielen Vorschlägen zur Molekulargewichtsbestimmung an Flüssigkeiten ist es wesentlich, deren Grundlage, die Sicherheit, in erster Linie zu erproben. Wie schon erwähnt, stehen sämtliche in diesem dritten Hefte erwähnte Methoden den auf Avogadros Satz und den entsprechenden Gesetzen für verdünnte Lösungen sich gründenden, die im zweiten Hefte erwähnt wurden, nach, da nur in den letzten Fällen eine den Thatsachen sich anschliefsende theoretische Grundlage gegeben war. Ein ähnlicher, jedoch noch nicht gelungener Versuch liegt für Flüssigkeiten in den Zustandsgleichungen vor, die alle, um sich den Thatsachen anzuschliefsen, bis jetzt einer rein empirischen Abänderung bedürfen und deshalb auch bei Molekulargewichtsbestimmung keine sichere Grundlage gewähren.

Die Sachlage ist danach schon beim kritischen Zustande unsicher, indem man sich dort auf die S. 12 erwähnte empirische Regel von Young zu stützen hat. Unterhalb der kritischen Temperatur bietet dann die Regel der übereinstimmenden Zustände einen Anhaltspunkt, indem auf dieselbe das S. 17 erwähnte, wohl vollkommen zuverlässige Prinzip angewandt wird, dafs eine Bildung von Doppelmolekülen in der Flüssigkeit aus kinetischen Gründen eine Konzentrationsabnahme der einfachen Moleküle im Dampf zur Folge haben mufs und also, falls derselbe nur aus solchen besteht, was die Dampfdichte ausweisen kann, eine Konzentrationsabnahme des Dampfes als solchen und eine Abweichung von der Regel der geraden Mittellinie in entsprechendem Sinne herbeiführen mufs. Daran knüpfen sich als wichtige Merkmale der Molekularverdoppelung in einer Flüssigkeit abnorm grofses Volum des gesättigten Dampfes (S. 17), abnorm kleine

Digitized by Google

Maximaltension desselben (S. 38) und entsprechende Abweichung von der auf S. 38 erwähnten Formel, abnorm hohen Siedepunkt der Flüssigkeit (S. 44) und abnorm hohe latente Verdampfungswärme (S. 49), welche vier Merkmale miteinander als notwendige Konsequenzen verknüpft sind und sich auch noch in der specifischen Wärme kennbar machen müssen.

Den Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, welche sich mit der obigen nicht verknüpfen lassen, wie der von Guye aus dem kritischen Koeffizient und der von Traube aus der Dichte, kommt vorderhand eine noch geringere Zuverlässigkeit zu, wiewohl von vornherein nicht ausgeschlossen ist, dafs die Ergebnisse richtig sind. Dies vorausgeschickt, sei jetzt erörtert, in welcher Weise Eotvös, Ramsay und Shields aus den kapillaren Erscheinungen auf die Gröfse des Molekulargewichts bei einer Flüssigkeit schliefsen.

Die Oberflächenspannung. Nehmen wir die kapillare Steighöhe zum Ausgang, so ist zunächst zu erwähnen, dafs dieselbe vom Durchmesser der betreffenden Kapillare abhängig, und also dieser Faktor zunächst zu eliminieren ist. Von der Art der Kapillarwand, ob aus Glas oder anderem Material, ist diese Höhe unabhängig, falls nur Benetzung stattfindet, und also die kapillare Anziehung von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht ausgeht. Die von vornherein zu benetzende Kapillare wirkt dann als eine Flüssigkeitshaut und durch Aufsteigung um etwa h cm ist der Flüssigkeit die Gelegenheit geboten, ihre an der kapillaren Wand befindliche Oberfläche um $2\pi r h$ zu verringern (r der Radius der Kapillare in Centimeter); ist die bei Verminderung um 1 cm² gewonnene Arbeit γ, die sogen. Oberflächenenergie als Einheit gewählt, so ist der Totalgewinn:

$$2\pi r h \gamma \text{ in Centimetergramm.}$$

Diese Arbeit ist benutzt, um eine Flüssigkeitssäule vom Gewicht $\pi r^2 h D$ (worin D die Dichte auf Wasser bezogen) um h cm zu heben, was einer Arbeit von:

$$\pi r^2 h^2$$

entspricht, also:

$2\pi r h \gamma = \pi r^2 h^2 D$, woraus $\gamma = {}^1/_2 r h D$ in Centimetergramm.

Digitized by Google

Berücksichtigen wir die Mitanwesenheit von Dampf, so stellt sich die Arbeit, welche bei der Oberflächenverringerung gewonnen wird, aus zwei Teilen zusammen, die sich auf Oberflächenänderung von Flüssigkeit und Dampf beziehen und offenbar entgegengesetzten Zeichens sind, also der Totalgewinn:

$$2\pi r h\,(\gamma_f - \gamma_d),$$

worin für die kritische Temperatur:

$$\gamma_f = \gamma_d.$$

Man kann jedoch auch den einfachen Wert γ beibehalten, falls hierunter dann die Gesamtarbeit verstanden wird, welche bei Verringerung sowohl von Flüssigkeits- als Dampfoberfläche gewonnen wird.

Entsprechend wird auch die Arbeit beim Ansteigen in die Kapillare geändert und zwar, falls die auf Wasser bezogene Dichte von Flüssigkeit und Dampf resp. D_f und D_d sind, zu:

$$\pi r^2 h^2\,(D_f - D_d), \quad \text{also} \quad \gamma = {}^1/_2 r h\,(D_f - D_d).$$

Einfluſs der Temperatur. Die kapillare Steighöhe wird offenbar bei der kritischen Temperatur, durch die Identität von Flüssigkeit und Dampf, gleich Null; sie muſs also mit der Temperatur schlieſslich abnehmen. Diese Abnahme findet aber nahezu der Temperaturzunahme proportional statt, wie aus folgender Tabelle für Äther erhellt:

Temperatur (t)	Steighöhe (h)	$-10\frac{\Delta h}{\Delta t}$	Temperatur (t)	Steighöhe (h)	$-10\frac{\Delta h}{\Delta t}$
20°	3,74 cm		140°	1,215 cm	0,195
50°	3,04 „	0,23	150°	1 „	0,215
60°	2,83 „	0,21	160°	0,785 „	0,215
70°	2,64 „	0,19	170°	0,57 „	0,215
80°	2,43 „	0,21	180°	0,35 „	0,22
90°	2,265 „	0,165	185°	0,23 „	0,21
100°	2,05 „	0,215	188°	0,16 „	0,23
110°	1,83 „	0,22	191°	0,075 „	0,28
120°	1,62 „	0,21	193°	0,031 „	0,22
130°	1,41 „	0,21	194,5° (krit.)	0 „	0,21

Diese Konstante der Abnahme von Steighöhe mit Temperatur ändert sich offenbar mit dem Radius der Kapillare, ist jedoch

Digitized by Google

mit demselben nach S. 65 umgekehrt proportional, so daſs unabhängig von der Röhre die Änderung:

$$\frac{\Delta h r}{\Delta t}$$

für jede Flüssigkeit charakteristisch wäre.

Beziehung zum Molekulargewicht. Eine ganz auffällige Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Molekulargewicht wurde von Eotvös, Ramsay und Shields aufgedeckt und zeigt sich in der annähernden Konstanz der Abnahme von der sogen. molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur. Die molekulare Oberflächenenergie wird hierbei definiert als die Arbeit, welche notwendig ist, um eine Vergröſserung der Oberfläche zu bewirken, worin, falls man die Moleküle als Kugeln betrachtet, gerade eine dem Molekulargewicht proportionale Menge liegt. Die betreffende Gröſse ist also:

$$\gamma M_v^{2/3},$$

wo M_v das Molekularvolum, also das Molekulargewicht, etwa in Grammen, dividiert durch die Dichte.

Wir wollen zunächst die Konstanz der Abnahme dieser Funktion mit der Temperatur an der Hand eines bestimmten Körpers, des Äthers, verfolgen, indem die Oberflächenenergie in Ergs statt in Grammcentimeter ausgedrückt wird, durch Multiplikation mit 981:

Temp. (t)	$\gamma M_v^{2/3}$	$-\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta t}$	Temp. (t)	$\gamma M_v^{2/3}$	$-\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta t}$
20°	363,7		120°	143,6	
		2,315			2,16
40°	317,4		130°	122	
		2,14			2,16
50°	296		140°	100,4	
		2,32			2,17
60°	272,8		150°	78,7	
		2,18			2,01
70°	251		160°	58,6	
		2,15			1,96
80°	229,5		170°	39	
		2,14			1,91
90°	208,1		180°	19,9	
		2,12			1,52
100°	186,9		185°	12.3	
		2,16			1,34
110°	165,3		190°	5,5	
		2,17			1,22
120°	143,6		194,5°	0	

Es stellt sich also heraus, daſs diese Gröſse bei mehr als etwa 50° unterhalb der kritischen Temperatur mit der Temperatur konstant abnimmt.

Digitized by Google

Beim Vergleich zwischen den einzelnen Körpern wird in einer Reihe von 36 Substanzen die Abnahme der molekularen Oberflächenmenge als zwischen 2,31 und 1,92 abweichend gefunden, wie folgende Tabelle zeigt:

Substanz	$\frac{\Delta M_v{}^{2/3}\gamma}{\Delta t}$
$Ni(CO)_4$	2,31
C_2H_5SCN	1,92
CS_2	2,02
N_2O_4	2,11
$SiCl_4$	2,03
PCl_3	2,1
S_2Cl_2	2,2
C_6H_{12}	2,22
CCl_4	2,1
C_2H_5J	2,1
HCO_2CH_3	2,04
Chinolin	2,43
Paraldehyd	2,37

Auffällig ist, dafs die Flüssigkeiten, welche auch aus anderen Gründen doppelmolekular erscheinen, die hydroxylhaltigen also, sich auch hier wiederum abnormal zeigen von:

Methylalkohol	0,93
Ameisensäure	0,9
Wasser	0,87

C. Theoretische Beziehungen.

Bei der leicht zugänglichen Handhabung des Ramsay- und Shieldschen Verfahrens ist es überaus wertvoll, sich über die theoretische Grundlage zu orientieren, damit erhellt, in wieweit die Schlüsse bindend sind.

Wir wollen aus diesem Grund die Beziehung hervorheben, welche zwischen Eotvös-Ramsay's Regel und derjenigen der geraden Mittellinie von Mathias besteht.

Nach S. 19 ist der einfache Ausdruck von Mathias' Regel:

$$D_fl + D_d = a - b\,T,$$

wo D_fl und D_d die resp. Dichten von Flüssigkeit und Dampf darstellen. Ist die letztere der ersteren gegenüber vernachlässigbar, was in einiger Entfernung von der kritischen Temperatur der

Digitized by Google

Fall ist, wo eben auch erst Eotvös-Ramsay's Regel zutrifft, so entsteht:

$$D_\lambda = a - b\,T.$$

Daraus wurde dann auf S. 57, unter Hinzuziehung der Regel von Deprez-Trouton für übereinstimmende Zustände, als einfaches Resultat erhalten:

$$\frac{\Delta L}{\Delta T} = \text{konst.},$$

d. h., die Änderung, resp. Abnahme der molekularen latenten Dampfwärme ist ein für Temperaturen nicht allzu nahe der kritischen Temperatur konstanter Wert für diejenigen Körper, worin keine Bildung oder Spaltung von Doppelmolekülen stattfindet.

Nun ist aber die latente Dampfwärme an der Oberflächenenergie verknüpft[1]), indem bei Bewegung vom Innern der Flüssigkeit zur Oberfläche, falls der Dampf vernachlässigt wird, ein Flüssigkeitsteilchen sich von der Hälfte der inneren Anziehung entzieht, während dies bei Verdampfung vollständig stattfindet. Ist also L die innere latente Verdampfungswärme, wofür auch die Deprez-Troutonsche Regel gilt, so wird:

$$\gamma M_v^{2/3} = {}^1/_2 L,$$

und also:

$$\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta T} = \text{konst.},$$

was der Regel von Eotvös-Ramsay entspricht.

§. 6. Die optischen Verhältnisse.

Wir haben uns bei Behandlung der Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung beschränkt auf dasjenige, was unter annähernd einheitlichem Gesichtspunkte gebracht werden kann mit Hülfe der Zustandsgleichungen und der sich an dieselben anschliefsenden, mehr oder weniger rationell begründeten, empirischen Beziehungen. Das Gebiet der Lichtbrechung schliefst sich hier an, einerseits, weil man beim Vergleich zwischen den einzelnen Körpern auf additive

[1]) Stefan, Wied. Ann. 29, 655.

Digitized by Google

Verhältnisse stöfst, die in vieler Hinsicht an diejenigen beim Volum erinnern, andererseits, weil von diesem Parallelismus, unter Hinzuziehung der Dielektricität, eine gewisse theoretische Begründung gegeben werden kann.

A. Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex.

Die Geschwindigkeit des Lichtes erreicht im Vakuum ihren Maximalwert und eine Abnahme in anderen Medien läfst sich also von vornherein mit der gröfseren oder geringeren Raumerfüllung in Zusammenhang bringen, als deren Mafs wir bis jetzt in erster Linie das Volum beim absoluten Nullpunkt betrachtet haben, und so wäre die Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit bei dieser Temperatur von wesentlicher Bedeutung.

Das Verhältnis dieser Geschwindigkeit in zwei Medien ergiebt bekanntlich der Brechungsindex, indem nach Snellius:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

worin i der Einfallswinkel (Winkel mit der Normale auf der Grenzfläche im Medium, worauf sich v_1 bezieht), r der Brechungswinkel, n der aus beiden beobachteten Werten berechenbare sogen. Brechungsindex, der also, falls v_1 sich auf das Vakuum bezieht, immer gröfser ist als 1. Öfters aber werden auch die Brechungsindices auf Luft bezogen, was auf eine relativ gleiche Verminderung hinauskommt, welche klein ist, da auch der Brechungsindex der Luft nur einen geringen Wert hat.

B. Einfluss der Wellenlänge.

Während wir anfangs den optischen Verhältnissen in deren Beziehung von Körper zu Körper die Volumbeziehungen zur Seite stellten, ist jetzt auf eine fundamentale Thatsache hinzuweisen, welche das Problem hier weitaus verwickelter macht. Während man beim Volum mit einer bestimmten Gröfse zu thun hatte, die nur vom Körperzustand abhängt, spielt hier auch die Natur des Lichtes eine Rolle, indem die Lichtgeschwindigkeit von der Farbe des Lichtes, also von dessen Wellenlänge abhängt. Nur

Digitized by Google

im Vakuum besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied; die teilweise Raumerfüllung bewirkt jedoch je nach der Farbe des Lichtes eine verschiedene Abnahme seiner Geschwindigkeit. Dieser verschiedene Einfluſs veranlaſst die Erscheinung der Dispersion, d. i. des Auseinandergehens von Licht verschiedener Farbe, der Bildung eines Spektrums also, und die erste Aufgabe ist, die auf verschiedene Lichtarten ausgeübten Einflüsse unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen und den Brechungsindex in Funktion der Wellenlänge (λ) auszudrücken. Dasselbe ist bis dahin nicht gelungen, denn die Formel von Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2}$$

entspricht nur den Körpern mit sogen. normaler Dispersion, während die neueren Formeln, welche auch der abnormalen Dispersion Rechnung tragen, sich der Beobachtung nicht mit wünschenswerter Sicherheit anschlieſsen. Vorderhand ist man also darauf angewiesen, dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen und sich auf Beziehungen zu beschränken, die nur für eine bestimmte Wellenlänge gelten[1]). Die Untersuchungen beziehen sich meistens auf die Natriumlinie n_D.

C. Einfluss der Körperdichte.

Nicht nur die Art, resp. die Wellenlänge des Lichtes, sondern auch der Zustand des betreffenden Körpers, hat auf den Brechungsindex Einfluſs. Als wesentliches Moment hat sich hierbei die Dichte des Körpers und nicht so sehr seine Temperatur oder Aggregatzustand herausgestellt, was sich dem S. 70 erwähnten Grundsatze anschlieſst, daſs die Raumerfüllung auf die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit im materiellen Medium den wesentlichen Einfluſs hat. Rechnerisch ist diese Voraussetzung von Lorenz und Lorentz verfolgt, von ersterem[2]) unter Annahme kugelförmiger Moleküle, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit der Geschwindigkeit wie im Vakuum bewegt. Die Beziehung

[1]) Graham-Otto-Landolt 1898, I, III, 2, 576. — [2]) Wied. Ann. 11, 70.

Digitized by Google

zwischen Dichte D und auf das Vakuum bezogene Brechungsindex n wäre dann:

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)D} = k.$$

Diese Formel, wiewohl nicht in jeder Hinsicht befriedigend, schliefst sich den Beobachtungen über Einfluss von Temperatur und Aggregatszustand, auf die es in erster Linie ankommt, befriedigend an, wie folgende Beobachtungen von Eykmann[1]) bei weit auseinander gehenden Temperaturen zeigen:

Substanz	Temperatur	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}$
Isosafrol $C_{10}H_{10}O_2$	17,6°	0,2925
	141,1°	0,2962
Diphenyläthylen $C_{14}H_{12}$	22°	0,3339
	143,4°	0,3382
Chinolin C_9H_7N	16,2°	0,3187
	141°	0,3225

Bei Änderung des Aggregatzustandes wurden z. B. von Lorenz folgende Zahlen erhalten:

Substanz	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)D}$	
	Flüssigkeit bei 10°	Dampf bei 100°
Wasser	0,2068	0,2061
Schwefelkohlenstoff	0,2898	0,2805
Methyljodid	0,1571	0,1557
Äthyläther	0,3068	0,3026

D. Additive Beziehungen.

Die nahe Beziehung des Brechungsindex zur Raumerfüllung steht in Einklang mit den additiven Beziehungen, die auf beiden Gebieten gefunden wurden, nur dafs beim Volum wesentlich dasjenige beim absoluten Nullpunkt oder das damit proportionale bei kritischem und übereinstimmendem Zustand zu nehmen ist, während man hier direkt zur obigen Konstante k greifen kann.

Hauptresultat war, dafs die sogen. Molekularrefraktion:

$$Mk = M\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)D},$$

[1]) Rec. des trav. chim Pays-Bas. 12, 163; 14, 185; n_α bezieht sich auf die Wasserstofflinie im Roth.

Digitized by Google

sich aus Werten für die Bestandteile durch Summation berechnen läfst.

Verfolgen wir hier wieder zunächst den radikalen Weg, indem die Werte für die Elemente zunächst hinzugezogen werden, wobei die Indices sich auf die Natriumlinie beziehen [1]), worin A_g das Atomgewicht, A die Atomrefraktion:

Element	n	$A_g \frac{n^2-1}{(n^2+2)D} = A$
Brom	1,001132	8,46
Chlor	1,000773	5,78
Sauerstoff	1,000272	2,03
Stickstoff	1,000296	2,2
Wasserstoff	1,000143	1,07
Kohlenstoff (Diamant)	2,46986	2,15

Fügen wir die binären Verbindungen hinzu:

Verbindung	n	$M \frac{n^2-1}{(n^2+2)D}$	ΣA
Bromwasserstoff	1,000573	8,57	9,53
Chlorwasserstoff	1,000447	6,68	6,85
Wasser	1,000259	3,86	4,17
Stickoxydul	1,000516	7,69	6,43
Stickoxyd	1,000297	4,43	4,23
Ammoniak	1,000379	5,65	5,41
Methan	1,000444	6,71	6,43

Additive Beziehungen sind also nicht zu verkennen, aber die Schärfe fehlt, wie fast immer. Dies Abweichen wurde in derselben Weise, wie bei den Volumbeziehungen, auf konstitutive Einflüsse zurückgeführt, wozu dann wieder die organischen Verbindungen ein reiches Material bieten. Man mufs sich hier wohl vergegenwärtigen, dafs bei der verschiedenen Dispersion und beim Mifslingen der Versuche die Brechungsindices für verschiedene Farben auf eine Konstante zurückzuführen, eine strenge Additivität nicht zu erwarten ist und vielmehr, falls sie sich für eine Farbe zeigte, dieselbe bei anderer Wellenlänge notwendig teilweise zum Verschwinden käme.

Dennoch ist auf organischem Gebiet die nahezu gleiche Re-

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 1.

Digitized by Google

fraktion von Isomeren höchst frappant, schlagender sogar als bei den Raumverhältnissen, wie z. B.:

Substanz	$M \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2) D}$
Valeriansäure	26,72
Methylbutyrat	26,79
Äthylenchlorid	20,96
Äthylidenchlorid	21,08
Allylalkohol	16,85
Propylaldehyd	15,93
o-Kresol	32,52
m-Kresol	32,56
p-Kresol	32,57
Fumarsäure	70,89
Maleïnsäure	70,29

Da sich dann entsprechend gleiche Differenzen in der Zusammensetzung von gleichen Differenzen in der Molekularrefraktion begleitet zeigten, lieſs sich indirekt die Atomrefraktion bestimmen und wurde von Landolt ermittelt für n_α zu:

$$H = 1{,}04 \qquad O = 2 \qquad C = 2{,}48.$$

Genau wie bei den Volumbeziehungen zeigte sich nun aber wieder, daſs die Bindungsweise einen wesentlichen Einfluſs zu haben scheint und, indem z. B.

für Aldehyd $H_3CC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$:

$M_\alpha = 11{,}5$, in Abzug $2 . 2{,}48 + 4 . 1{,}04$, bleibt für O 2,38,

dagegen für Essigsäure $H_3CC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O—H\end{matrix}$:

$M_\alpha = 12{,}93$, in Abzug 11,5, bleibt für O 1,43.

Regelmäſsig zeigt dementsprechend der doppeltgebundene Sauerstoff eine höhere Atomrefraktion, was für doppelt gebundenen Kohlenstoff, mit einfach verbundenem verglichen, sich gleichfalls ergab.

Aber auch bei den einwertigen Elementen, wo verschiedene Bindungsweise ausgeschlossen ist, wie bei den Halogenen, zeigen sich zwar geringe, aber immerhin regelmäſsig auftretende Differenzen, die jedoch innerhalb enger Grenzen schwanken, für:

Digitized by Google

Chlor	$r\alpha$	5,62	bis	6,37	Mittel	6,014
Brom	„	8,64	„	9,06	„	8,863
Jod	„	13,58	„	13,91	„	13,808

wiederum in guter Übereinstimmung mit der S. 73 für die freien Elemente angegebenen Werte. Die Additivität ist also auf optischem Gebiet eine sehr weitgehende. Schliefslich wäre nach S. 46 bei der Beziehung zu den Volumverhältnissen zu erörtern, ob nicht die Bildungswärme den wesentlichen Moment in den konstitutiven Einflüssen ausmacht.

E. Die Dielektricitätskonstante.

Wie das Licht sich durch den luftleeren Raum am schnellsten bewegt, so ist auch die anziehende, resp. abstofsende Wirkung von elektrischen Ladungen am gröfsten (a), falls das Vakuum dieselbe trennt, während in einem mit Materie erfüllten Raum die Wirkung nur einen Teil davon beträgt, sagen wir a/K. Die Gröfse K in diesem Ausdruck ist die sogen. Dielektricitätskonstante und die Verringerung der elektrischen Wirkung wird dahin erklärt, dafs die Materie für die Elektricität leitend, das Vakuum dafür nicht leitend ist. Diese Beziehung zwischen Elektricität und Licht, welche in der elektro-magnetischen Lichttheorie einen mathematischen Ausdruck erhielt, führt unter deren Zugrundelegung zu einer einfachen Beziehung zwischen Dielektricitätskonstante und dem Brechungsindex N für unendlich lange Wellen, indem:

$$K = N^2.$$

Letztere läfst sich für Substanzen mit normaler Dispersion aus der Cauchyschen Formel berechnen und so sei zunächst diese Beziehung zahlenmäfsig vorgeführt [1]). Die Zahlen beziehen sich auf 18° und Atmosphärendruck:

Substanz	Brechungsindex	Dielektricitätskonstante		
Wasserstoff	1,00014	1,000264	=	$1{,}00013^2$
Kohlensäure	1,00045	1,00097	=	$1{,}00048^2$
Hexan	1,3683	1,8536	=	$1{,}3608^2$
Oktan	1,3902	1,9382	=	$1{,}3899^2$
Dekan	1,4001	1,9641	=	$1{,}4015^2$
Benzol	1,4816	2,2221	=	$1{,}4777^2$

[1]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 300.

Digitized by Google

Da die Umrechnung auf unendlich grofser Wellenlänge durch die Cauchysche Formel immerhin eine unsichere Extrapolation enthält, die dazu auf Verbindungen mit abnormaler Dispersion nicht anwendbar ist, bietet die direkte Bestimmung des Brechungsindex mit sehr (6 m) langen Hertzschen Wellen [1]) eine willkommene Ergänzung; der gröfste so bestimmte Brechungsindex war:

Ricinusöl $N = 2{,}05$, $K = 4{,}67 = 2{,}16^2$.

Übrigens bleibt hier bisher eine Lücke bestehen, indem die höchsten Brechungsindices bei Flüssigkeiten kaum 2 überschreiten (1,73 bei Jodmethylen), während die Dielektricitätskonstante bei Wasser bis 80 ansteigt (Brechungsindex für Natriumlicht 1,3).

Andererseits wurde eine Beziehung zwischen Dielektricitätskonstante und relativer Raumerfüllung unter Annahme kugelförmiger Moleküle von Clausius und Mossotti erhalten:

$$K = \frac{1 + 2d}{1 - d},$$

worin d dem Bruchteil des Gesamtvolums, das von der Materie wirklich eingenommen wird, entspricht. Dem Ausdruck entspricht einerseits das Abnehmen der Dielektricitätkonstante bis zu eins bei allmählich zunehmender Verdünnung, andererseits das Steigen der Dielektricitätskonstante bei zunehmender Dichte, resp. Kondensation oder Abkühlung [2]), wie z. B. beim Benzol, wofür:
flüssig bei 19,6°, $K = 2{,}218$; dampfförmig bei 100°, $K = 1{,}0027$.

Da d proportional der Dichte D ist, würde für einen bestimmten Körper:

$$\frac{K - 1}{D\,(K + 2)}$$

einen konstanten Wert haben, was die Zahlen für Benzol annähernd bestätigen, indem:

$$D_{19{,}6^0} = 0{,}88, \qquad D_{100{,}760} = 0{,}0026,$$

woraus:

$$\frac{K_1 - 1}{D_1\,(K_1 + 2)} = \frac{1{,}218}{0{,}88 \,.\, 3{,}218} = 0{,}43$$

---

[1]) Arons und Rubens, Wied. Ann. 42, 581; 44, 206. — [2]) Abegg und Seitz, Zeitschrift für physikalische Chemie, 29, 242.

Digitized by Google

und

$$\frac{K_2 - 1}{D_2 (K_2 + 2)} = \frac{0{,}0027}{0{,}0026 \cdot 3{,}0027} = 0{,}34.$$

Scharfe Übereinstimmung besteht also nicht, jedoch eine ziemlich weitgehende Annäherung[1]) und so sei noch auf eine letzte Beziehung hingewiesen, welche Guye hervorhob.

Indem:

$$d = \frac{K - 1}{K + 2} \quad \text{und} \quad K = N^2,$$

wird

$$d = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}$$

und der vom Molekulargewicht M wirklich eingenommene Raum M_v:

$$M_v = \frac{M}{D} d = \frac{N^2 - 1}{(N^2 + 2) D} M = MR,$$

was der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen entspricht. So erklären sich die additiven Beziehungen in dieser Molekularrefraktion dahin, dafs diese Gröfse das Mafs für die Raumerfüllung ist, und da dasselbe nach S. 39 auch mit den kritischen Koeffizienten T_k/P_k der Fall ist, stellt sich:

$$\frac{P_k MR}{T_k} = \text{konstant}$$

heraus, was in roher Annäherung zutrifft[2]):

	MR	T_k/P_k	Quotient
Hexan	28,62	16,92	1,69
Oktan	38,19	22,58	1,69
Dekan	47,46	28,32	1,68
Benzol	25,16	11,25	2,24
Toluol	33,2	14,28	2,32
Äthylbenzol	38,86	16,24	2,39
o-Xylol	41,52	17,09	2,43
p-Xylol	35,65	17,66	2,02
m-Xylol	37,82	17,3	2,19

Hier ist die Molekularrefraktion aus der Dielektricitätskonstante berechnet. Eine Andeutung über Molekulargewicht ist

[1]) Lebedew, Wied. Ann. **44**, 304; Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie 94. — [2]) Altschul, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 595. Nasini, ibid. **16**, 249.

Digitized by Google

hiermit gegeben und bei den wahrscheinlich zum Teil doppelmolekularen Flüssigkeiten, Wasser, Methylalkohol, Essigsäure sinkt dementsprechend obiger Quotient auf 1,1 herab.

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Wie bei der Behandlung der physikalischen Eigenschaften mit Rücksicht auf Beziehung zur Zusammensetzung, ist auch hier, wo es sich um die chemischen Eigenschaften handelt, eine Voraufgabe zu lösen, wodurch die betreffende Eigenschaft auf einen von den Umständen möglichst unabhängigen, zahlenmäfsigen Ausdruck zurückgeführt wird. Inwieweit dasselbe bei den physikalischen Eigenschaften möglich war, hat sich im vorhergehenden gezeigt; die Sachlage liegt, beim komplizierteren Charakter chemischer Eigenschaften, jetzt weniger günstig. Wie die Temperatur z. B. das Volum beeinflufst, ist in vielen Fällen, zumal bei den Gasen, bekannt; wie sie aber die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflufst, ist noch nicht befriedigend unter einheitlichen Gesichtspunkt gebracht. Dementsprechend werden die Beziehungen, um die es sich hier handeln wird, einen durchweg empirischen Charakter haben und oft sogar nur qualitativer Natur sein. Die Einteilung hat sich danach gerichtet und bezieht sich auf die Hauptregeln, die auf dem Gebiet der in Rede stehenden Beziehungen die Gesamtheit umfassen [1]).

§ 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, welche sie in einfachen binären Verbindungen

[1]) Auf eine sehr wichtige Bemerkung von Le Chatelier (Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Annales des Mines, 1888, p. 193) sei hier verwiesen. Danach würde die Dissociationsspannung und damit auch andere auf chemisches Gleichgewicht bezügliche Daten sich an Deprez-Trouton's Regel verknüpfen lassen. Für kohlensauren Kalk ist z. B. q/T, für die Temperatur, wobei die Dissociationsspannung gleich einer Atmosphüre ist, gleich 23,4 (q die molekulare Bildungswärme von kohlensaurem Kalk aus Kohlensäure und Kalk). Leider fehlt bis dahin genügendes Material für ausgedehnte Anwendung, die wohl in erster Linie bei den krystallwasserhaltigen Salzen zu versuchen wäre.

Digitized by Google

zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein. Am einfachsten zeigt sich das wohl in der Valenz, welche sich für Kohlenstoff in den einfachen binären Verbindungen, wie CH_4 als vier ergiebt; es war dann bekanntlich Kekulé, der diese Grundeigenschaft als auch in den komplizierten Verbindungen vorhanden zeigte, und so die Lehre von der chemischen Konstitution begründete.

§ 2. Die Elemente üben in deren Verbindungen auf andere Einflüsse aus, welche mit der Entfernung abnehmen und den ursprünglichen Charakter des beeinflufsten Elements abändern in einer Weise, die sich unter allgemeine Gesichtspunkte bringen läfst. Ein geeignetes Beispiel ist hier wohl die lockernde, reaktionsbeschleunigende Wirkung, welche eingetretener Sauerstoff in organischen Verbindungen ausübt, und veranlafst, dafs Umwandlungen fast immer in seiner Nähe stattfinden, so dafs z. B. bei Sprengung der Kohlenstoffbindung durch Oxydation von Ketonen, dieselbe immer am Kohlenstoffatom erfolgt, das den Ketonsauerstoff trägt.

§ 3. Bisweilen entstehen durch Gruppierung von Elementen ganz neue chemische Eigenschaften, die sich unter Anwendung der in den beiden vorigen Paragraphen angeführten Regeln nicht entfernt erwarten liefsen. Dies eigentümliche Verhalten zeigt sich z. B. im plötzlichen Auftreten eines stark basischen Charakters in den Ammoniumderivaten, wie $(H_3C)_4NOH$, welches sich bekanntlich dem Kalihydrat KOH zur Seite stellt.

§. 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, die sie in einfachen binären Verbindungen zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein.

Um diese erste Beziehung möglichst klar hervortreten zu lassen, handelt es sich zunächst um die Merkmale, durch welche sich in einfachen binären Verbindungen der chemische Charakter auszeichnet.

In erster Linie haben wir dann die Valenz; dieselbe wird.

Digitized by Google

zumal bei den Elementen, welche in der organischen Chemie eine Hauptrolle spielen, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in den verschiedensten Verbindungen so regelmäfsig unverändert wiedergefunden, dafs die Valenz bei Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet ein meist zuverlässiger Führer ist, und dieselbe deshalb in Heft II. Erwähnung fand.

In zweiter Linie ist dann die Gröfse der Affinität zu berücksichtigen, welche die Reaktionsrichtung und die Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes beherrscht; ihr einfaches Mafs findet sie öfters in der elektromotorischen Kraft, während die Wärmeentwickelung beim absoluten Nullpunkt damit zusammenhängt, dann aber die Verschiebung bedingt, welche die Gleichgewichte mit Temperaturänderung erfahren.

Charakteristisch sind in dritter Linie die Reaktionsgeschwindigkeiten, die aber, entsprechend dem neuen Faktor, der hineintritt, die Zeit, der einheitlichen Behandlung vom theoretischen Gesichtspunkte mehr Schwierigkeiten bieten, so dafs man hier auf ein allerdings stark angehäuftes empirisches Material angewiesen ist.

Wir wollen im nachstehenden versuchen, für die bestuntersuchten Elemente nach obigen Darlegungen den chemischen Charakter auf Grund des Verhaltens einfacher Verbindungen zu umschreiben und dann verfolgen, inwieweit derselbe in den komplizierten Derivaten wieder zum Vorschein kommt.

A. Der chemische Charakter der wichtigsten Elemente in deren einfachen Verbindungen.

1. Der positive oder Metall-, der negative oder Metalloidcharakter.

Bekanntlich spielen bei Beurteilung des chemischen Verhaltens eines Elements der sogen. negative und positive Charakter als einander gegenüberstehende Merkmale eine wichtige Rolle. Wohl aus Berzelius' elektrochemischen Auffassungen stammend, als wesentlich qualitativer Begriff, beginnt derselbe erst in neuerer Zeit der zahlenmäfsigen Behandlung fähig zu erscheinen.

Digitized by Google

Auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie ist jetzt wohl der Einblick am einfachsten und sind die positiven, metallischen Elemente, wie Kalium, dadurch ausgeprägt, dafs sie eine grofse Fähigkeit zur Bildung von positiven Ionen zeigen, was in wässeriger Lösung am klarsten zu Tage tritt; der negative oder Metalloidcharakter, z. B. beim Chlor, ist dann durch die entgegengesetzte Fähigkeit zur Bildung von negativen Ionen ausgeprägt. Man steht hierbei auf rein experimenteller Grundlage, falls z. B. der positive Charakter dadurch definiert wird, dafs derselbe bei Elektrolyse vorwiegend zur Ausscheidung am negativen Pol führt.

Ein direktes Mafs der Fähigkeit zur Bildung von positiven Ionen, d. i. zur Bindung von positiver Elektricität, bekommt man in der elektromotorischen Kraft, welche man zur Elektrolyse einer binären Verbindung verbraucht, vorausgesetzt, dafs diese Elektrolyse einfach in der Ueberführung von Ionen in den gewöhnlichen Zustand besteht und die Verbindung also in Lösung nur als freie Ionen vorhanden ist, wie es z. B. bei Chlorkalium in genügender Verdünnung der Fall sein würde. Die Elektrolyse besteht dann darin, dafs die Chlor- und die Kaliumionen, ihre negative resp. positive Elektricität abgebend, zu Chlor und Kalium werden, allerdings in Form von zweiatomigen Molekülen.

Hieraus geht wiederum unmittelbar hervor, dafs die oben erwähnten, bei Spaltung binärer Verbindungen aufzuwendenden elektromotorischen Kräfte additiver Natur sind, erhaltbar durch Summation von auf jedes Ion sich beziehenden Gröfsen, welche Nernst[1]) Zersetzungsspannungen nannte. Indem dieselbe für Wasserstoff willkürlich als Null angenommen wird, ergeben sich für normale Lösungen nach Neumann[2]) folgende Werte in Volt: Haftenergie für positive Elektricität:

	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cd	Fe	Tl	Ni	Co	Pb	Sn	Sb
+	2,58	1,47	1,23	1,06	0,74	0,38	0,33	0,3	0,22	0,22	0,17	0,16	0,13

	Bi	As	Cu	Ag	Hg	Pd	Pt	Au
—	0,25	0,31	0,34	0,78	0,79	0,82	0,94	1,1

[1]) Berl. Ber. 30, 1547. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 193; 27, 57.

Digitized by Google

Haftenergie für negative Elektricität:

Cl 1,31 Br 0,94 J 0,52,

was also der Thatsache entspricht, dafs z. B. Salzsäure durch eine elektromotorische Kraft von 1,31 Volt in normaler Lösung zerlegt wird, Magnesiumjodid durch $1{,}47 + 0{,}52 = 1{,}99$.

Diese Haftenergie bedingt einerseits die Richtung, welche eine Reaktion nehmen wird, falls eines der oben angegebenen Elemente mit der normalen Lösung einer der binären Verbindungen in Berührung kommt; Magnesium wird z. B. Zink aus dessen Halogenverbindungen vertreiben, sowie Chlor das Brom und Jod aus den Metallderivaten. Auch welche Grenze einer derartigen Verdrängung gestellt ist, läfst sich an Hand obiger Daten rechnerisch verfolgen.

In zweiter Linie erklären die obigen Daten, dafs binäre Verbindungen von Elementen, deren Haftenergie beim einen grofs für positive, beim anderen grofs für negative Elektricität ist, wie z. B. Natriumchlorid das Bestreben haben, in Ionen zu zerfallen, nach der Gleichung:

$$NaCl + (+) + (-) = (\overset{+}{Na}) + (\overset{-}{Cl})$$

und dafs dies in erster Linie zu erwarten ist dort, wo die Anziehung von negativer und positiver Elektricität eine geringe ist, in Medien mit hoher Dielektricitätskonstante also, wie Wasser.

Die Verbindungen der ausgeprägt negativen Elemente, wie Chlor, mit Wasserstoff werden also in einem solchen Medium zur Bildung positiver Wasserstoffionen führen, d. h. Säurecharakter aufweisen, während diejenigen der ausgeprägt positiven Elemente, wie Natrium, mit Hydroxyl zur Bildung negativer Hydroxylionen führen, d. h. Basencharakter zeigen werden.

2. Die Wärmeentwickelung bei einfachen Umwandlungen.

Die Affinitätsäufserungen lassen sich, wie früher erwähnt, messend verfolgen an Hand der Arbeit, welche eine Umwandlung leisten kann. Da im Allgemeinen die diesbezüglichen Daten fehlen, so ist man auf die begleitenden Wärmeentwickelungen an-

Digitized by Google

gewiesen, welche beim absoluten Nullpunkt dem obigen Arbeitswert entsprechen würden, bei gewöhnlicher Temperatur davon jedoch mehr oder weniger differieren, resp. gröfser sind als der betreffende Arbeitswert.

Ein direkter Vergleich läfst sich durchführen, falls man aus der Bildungswärme binärer Elektrolyte die Bildungswärme der Ionen, Ionisierungswärme [1]), berechnet, und dabei ebenfalls diejenige für Wasserstoff gleich Null nimmt; es ergiebt sich in gewöhnlichen Kalorien pro Grammion:

Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cd	Fe^{II}	Tl	Ni	Co
56,5	53,6	39,4	24,2	16,6	8,3	10,1	−1	7	7,6

Pb	Sn^{II}	Cu^{II}	Ag	Hg^{I}
−0,7	0,7	−8,9	−26,4	−20,7

für Bildung von positiven Ionen; und für diejenige von negativen:

Cl 39,9 Br 28,9 J 13,7,

woraus z. B. hervorgeht, dafs die Bildung von Salzsäure in wässeriger Lösung von 39,9 Kalorien begleitet ist, diejenige des Chlornatriums von $39{,}9 + 56{,}5 = 96{,}4$.

Indem ein Volt pro Grammäquivalent in der Tabelle S. 81 und 82 23,09 Kalorien entspricht, können wir Arbeit und Wärme vergleichen und bekommen z. B. für Natrium $2{,}58 \times 23{,}09 = 59{,}6$ als Arbeit, gegen 56,5 als Wärme, für Chlor 30,2 gegen 39,9 u. s. w. Beim Vergleich beider Werte ist noch zu berücksichtigen, dafs die Arbeit oberhalb des absoluten Nullpunktes in hohem Grade von der Konzentration abhängt, indem die bei reversibeler Verdünnung auf $n$te Normalität geleistete Arbeit in Abzug kommt, im Betrag von $0{,}002\,Tl\,n$ Kalorien pro Grammatom, was bei Zehntelnormalität 1,4 Kalorien entspricht.

Dies vorausgesetzt, wollen wir zunächst bemerken, was in den thermochemischen Daten für die Metallnatur charakteristisch ist. Diese tritt am besten beim Kalium zutage, für welches die folgenden Zahlen anzuführen sind, die sich auf Bindung von äquivalenten Mengen und nachherige Lösung in Wasser beziehen:

$\frac{1}{2}$ S, aq.	$\frac{1}{2}$ O, aq.	F, aq.	Cl, aq.	Br, aq.	J, aq.
55,6	82,3	113,1	101,2	90,2	75

[1]) Ostwald, Lehrbuch, 1893, 11, 953.

Digitized by Google

Charakteristisch und bei den typischen Metallen wiederkehrend ist das durch folgendes Symbol ausgedrückte Verhalten: $(M.S_{1/2}) < (M.O_{1/2}) < (M.F) > (M.Cl) > (M.Br) > (M.J)$, welche Beziehung auch noch bei den Metallen mit kleinsten thermochemischen Werten beibehalten bleibt, wie z. B. beim Silber:

$^1/_2$S	$^1/_2$O	F	Cl	Br	J
1,6	3	26,7	29,4	22,7	13,8

nur steht hier die Bindungswärme von Fluor nicht obenan, weil dieselbe sich auf das gelöste Salz bezieht, wofür die Zahlen beim Chlor-, Brom- und Jodsilber sich auf resp. 13,6, 2,4 und —13,1 stellen.

Ganz anders ist es bei den Elementen, die gewöhnlich als Nichtmetalle bezeichnet werden. Die darauf bezüglichen Daten seien zunächst tabellarisch mit Natrium als Metallvertreter zusammengestellt; die Zahlen beziehen sich wieder auf Bildung des Produktes in wässeriger Lösung, soweit dieselbe existiert:

	Na	H	$P_{1/3}$	$C_{1/4}$	$S_{1/2}$	$N_{1/3}$	$O_{1/2}$	Cl
$S_{1/2}$	51	4	—	— 7	0	—11	39	4
$O_{1/2}$	78	34	42	24	39	— 1	0	—4
Cl	96	39	25	5	4	—13	— 4	0
J	70	13	3	—	—	—	13	6
H	—	0	2	5	4	7	34	39
Na	0	—	—.	—44[1])	51	—	78	96

Zu bemerken ist:

Für Wasserstoff, dafs noch die relativen Beziehungen bestehen, wie bei den Metallen, dafs jedoch die Differenz zwischen thermischem Effekt bei Bindung von Sauerstoff und von Chlor eine kleinere ist, ja sogar ein Plus für die Sauerstoffbindung entsteht, falls nicht die Lösungswärme der Salzsäure (17) mit in Rechnung gezogen wird, wodurch der Wert für Chlor auf 39 — 17 = 22 fallen würde.

Beim Phosphor ist dieser gröfsere Wert für Sauerstoff vorhanden und die Differenz im selben Sinn erreicht beim Schwefel ein Maximum.

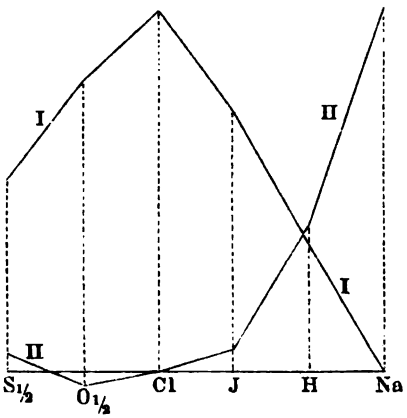
---

[1]) Bezieht sich auf die Bildung der Silberverbindung (Ag_2C_2) = —87,15, Centralbl. 1899, **11**, 583.

Digitized by Google

Weiter nach rechts gehend tritt ein zweites charakteristisches Merkmal auf, indem die Wärme bei Bindung von Wasserstoff ansteigt und bei Kohlenstoff und Schwefel derjenigen für Bindung von Chlor gleichkommt, danach bei Stickstoff, Sauerstoff und Chlor dieselbe übersteigt, und so hat sich allmählich beim ganz rechts gestellten Chlor das relative Verhältnis der Wärmegröfsen fast in jeder Hinsicht umgekehrt, wie die nebenstehende Fig. 4 zeigt, in der die Wärmewerte für Natrium und Chlor bei Bindung von Schwefel, Sauerstoff, Chlor, Jod, Wasserstoff und Natrium durch die Linien I und II dargestellt sind.

Fig. 4.



Wir fügen hinzu, dafs der Gegensatz, welcher nach früherem zwischen Natrium und Chlor sich in der Fähigkeit zur Bindung von Elektricität resp. Ionenbildung zeigte, sich in diesen Wärmewerten wiederholt und dafs die Wärmeentwickelung bei Bindung zweier Elemente mit deren Fähigkeit zur Bindung entgegengesetzter Elektricitäten gleichen Schritt hält. Man wäre aus diesem Anlafs geneigt, zu denken, dafs bei den kräftigen Affinitätsäufserungen die Elektricität eine Hauptrolle spielt, und dafs, während z. B. ein paar gleichartige Atome, wie Chlor im Chlormolekül, wesentlich durch deren direkte Wirkung aufeinander zusammengehalten werden, beim Chlornatrium z. B. dagegen Chlor und Natrium eine resp. negative und positive Ladung kräftig festhalten, die durch gegenseitige Anziehung dann das Ganze zusammenhält.

Es sei hinzugefügt, dafs beide entgegengesetzte, mit Elektricität zusammenhängende Affinitätsäufserungen gerade bei monovalenten Elementen am besten zum Ausdruck kommen und meistens mit kleinen Atomgewichten und grofsem Atomvolum, d. i. kleiner Massenwirkung, Hand in Hand gehen.

Digitized by Google

3. Fähigkeit zur Selbstbindung[1]).

Charakteristisch für die Affinitätsäufserung ist auch die mehr oder weniger vorhandene Fähigkeit der gleichartigen Atome, einander binden zu können. Bei monovalenten Elementen ist dieselbe offenbar beschränkt auf das Auftreten in zweiatomigen Molekülen, was bei den Metallen im allgemeinen nicht stattzufinden scheint (Heft II, S. 51), bei den Nichtmetallen dagegen allgemein, wiewohl bei den Halogenen die aus zwei Atomen bestehenden Moleküle bei hoher Temperatur zerfallen (Heft II, S. 18).

Bei den mehratomigen Elementen kann diese Fähigkeit sich in gröfserem Umfange zeigen, indem die Moleküle der Elemente selbst aus mehr als zwei Atomen bestehen, und auch die Verbindungen mehrere gleichartige zusammengebundene Atome enthalten können. Es sind wesentlich wieder besonders die Nichtmetalle, bei denen sich diese Fähigkeit zeigt und dann in sehr verschiedenem Grade.

Beim Kohlenstoff ist die Fähigkeit zur Selbstbindung am schärfsten ausgeprägt; in einer homologen Reihe sind nicht nur Glieder mit bis zu dreifsig und mehr aneinander gereihten Kohlenstoffatomen vorhanden, sondern diese Anhäufung bedingt auch nicht die geringste Andeutung einer verminderten Stabilität. Und auch dem freien Kohlenstoff ist nach S. 45 und 62 höchstwahrscheinlich ein vielatomiges Molekül beizulegen.

Daneben steht Silicium, jedoch schon weit vom Kohlenstoff entfernt, indem z. B. die neulich untersuchte Silicomesoxalsäure[2]):

$$HO_2Si.SiO.SiO_2H$$

mit nur drei aneinander haftenden Siliciumatomen bereits von Natron unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure verwandelt wird, in welcher Selbstbindung von Silicium nicht mehr anzunehmen ist.

Beim Schwefel geht die betreffende Fähigkeit bis zu einer gewissen Höhe; fünffach Schwefelkalium:

---

[1]) Van't Hoff, Ansichten über organische Chemie, II, 240. — [2]) Berl. Ber. 32, 1114.

Digitized by Google

KSSSSSK

ist z. B. existenzfähig; die entsprechende Säure spaltet aber alsbald Schwefel ab. Dann wies auch die Dichte des Schwefeldampfes (Heft II, S. 18, 52) auf eine Zusammensetzung S_8 hin, die jedoch bei hoher Temperatur sich in S_2 änderte.

Beim Sauerstoff schliefslich ist die Fähigkeit zur Selbstbindung noch weiter eingeschränkt und schon die Verbindungen, welche zwei zusammenhängende Sauerstoffatome enthalten, sind wenig beständig und der freie Sauerstoff, im Ozon, mit dreiatomigem Molekül, ist bekanntlich explosiv.

Es sei schliefslich bemerkt, dafs die Fähigkeit der Selbstbindung mit dem positiven und negativen Charakter derart zusammenhängt, dafs sie gerade bei den zwischenliegenden Elementen auftritt. Die Tabelle auf S. 84 bringt das klar zum Ausdruck: links und rechts, ausgeprägt positiv und negativ, stehen Natrium und Chlor, von denen ersteres in einatomigen Molekülen auftritt, während letzteres darin beim Erhitzen zerfällt; dann folgen Wasserstoff und Sauerstoff, welche ganz stabil in zweiatomigen Molekülen auftreten, wobei Sauerstoff auch als dreiatomig bekannt ist; dann folgen Stickstoff und Phosphor, von denen ersterer z. B. in der Stickstoffwasserstoffsäure (N_3H) zu drei Atomen gebunden vorhanden ist, während Phosphor in vieratomigen Molekülen auftritt. In der Mitte stehen dann Schwefel und Kohlenstoff.

Wie meistens, ist auch diese Affinitätsäufserung am kräftigsten bei kleinerem Atomgewicht, was der grofsen Fähigkeit zur Selbstbindung beim Kohlenstoff entspricht und dem verhältnismäfsig leichten Zerfall der zweiatomigen Jodmoleküle gegenüber der gröfseren Stabilität des Chlors in dieser Hinsicht.

4. Geschwindigkeit der Umwandlungen[1]).

Charakteristisch verschieden zeigen sich die Elemente durch die sehr weit auseinander gehende Leichtigkeit, mit der Reaktionen, bei denen Bindungen von diesen Elementen in Frage kommen,

[1]) Ansichten über organische Chemie, II, 224, 244.

Digitized by Google

stattfinden. Speciell der Kohlenstoff zeichnet sich in dieser Hinsicht durch eine ganz auffallende „Trägheit“ aus.

Schon in den einfachsten Fällen, beim Eingehen von Bindung mit anderen Elementen, zeigt sich diese Trägheit beim Kohlenstoff, zumal in seiner hohen Entzündungstemperatur. Wiewohl sehr kräftige Verwandtschaften bei dieser Oxydation wirksam sind, ist der Graphit bekanntlich vor derselben derart geschützt, dafs er als Schmelztiegel benutzt werden kann, während beim Diamant die Brennbarkeit überhaupt aus demselben Grunde erst spät entdeckt wurde.

Andererseits sind gerade vom Kohlenstoff Verbindungen bekannt, die, wie Acetylen, unter grofser Wärmeentwickelung zerfallen, und bei denen also beim Zerfall bedeutende Kräfte wirksam sind, die aber dennoch eine verhältnismäfsige, öfters sogar eine auffallend grofse Stabilität aufweisen. Damit hängt direkt zusammen, dafs gerade die Kohlenstoffverbindungen das Gebiet der Isomerieerscheinungen [1]) bilden, deren Existenz doch darauf beruht, dafs weniger stabile Formen sich halten. Sämmtliche der Formel C_6H_{14} entsprechende Kohlenwasserstoffe sind z. B. darstellbar und haltbar, während bei anorganischen Verbindungen, bei den der Formel PO_3NH_6 z. B. entsprechenden, nur zwei, Ammoniumphosphat und Hydroxylaminhypophosphit sich erhalten liefsen, von denen noch dazu letzteres sich allmählich zersetzte.

Dann ist, eben im Anschlufs an diese Trägheit, die Kohlenstoffchemie das Gebiet der langsamen Reaktionen und somit der Geschwindigkeitsbestimmungen, während schliefslich daran erinnert sei, dafs das wichtigste Princip der Konstitutionsbestimmung (Heft II, S. 77), welches sich darauf gründet, dafs bei Umwandlung ein Minimum von Bindungen gelöst werden, die unmittelbare Folge dieser hier betonten Trägheit ist.

Es läfst sich nicht verkennen, dafs auch diese letztere Eigentümlichkeit im Affinitätsverhalten mit dem positiven und negativen Charakter in Zusammenhang zu bringen ist. Ist derselbe ausgeprägt, so wird dadurch nach S. 82 Ionenbildung, resp. Spaltung

[1]) Hantzsch, Ann. der Chemie, 292, 340.

Digitized by Google

oder Lockerung gefördert, welche bei Salzen u. s. w. zu momentaner Umwandlung führt. Beim Kohlenstoff, der nach S. 84 gerade in der Mitte steht und sich neutral verhält, ist dieses die Umwandlung begünstigendes Moment abwesend.

Zusammenfassung.

Die obigen vier für die Affinitätsverhältnisse charakteristischen Merkmale der Elemente lassen sich aus einem einheitlichen Gesichtspunkte betrachten. Wir wählen dabei den sogen. positiven und negativen Charakter der Elemente zum Ausgang, und definieren denselben als Fähigkeit zur Bindung von resp. positiver und negativer Elektricität. Die extremen positiven und negativen Elemente, wie Natrium und Chlor, zeigen dann die kräftigsten Affinitätsäufserungen, was der Annahme nahe liegt, dafs die gebundenen entgegengesetzten Elektricitäten bei der chemischen Bindung mitwirken können. Bei den zwischenliegenden, weder ausgesprochen positiven noch negativen Elementen, wie Kohlenstoff, entwickelt sich dann öfters eine Fähigkeit zur Selbstbindung, welche den extremen Elementen abgeht. Die Fähigkeit zur Bindung von Elektricität hat dann als zweite Folge das freie Auftreten von an Elektricität gebundenen Atomen, Ionen, in Lösungsmitteln, welche z. B. die elektrische Anziehung abschwächen und eine grofse Dielektricitätskonstante aufweisen, wie Wasser; diese Spaltung oder Lockerung bedingt andererseits eine Reaktionsfähigkeit, welche den Verbindungen der zwischenliegenden Elemente abgeht, und bei den Kohlenstoffverbindungen die höchst charakteristische Trägheit in den Umwandlungen veranlafst. Sämtliche Affinitätsäufserungen zeigen sich dann durchwegs am kräftigsten bei kleinem Atomgewicht und grofsem Atomvolum, also bei geringer Dichte.

B. Affinitätsäufserungen der Elemente in den komplizierteren Verbindungen.

Nachdem im vorhergehenden dasjenige hervorgehoben wurde, was für die Affinitätsäufserung in einfachen Verbindungen charak-

Digitized by Google

teristisch ist, wollen wir nunmehr auf das Auftreten derselben in komplizierten Derivaten hinweisen. Der additive Charakter der Bildungswärme sei dabei zunächst betont und in zweiter Linie die Konstitution der explosiven Körper berücksichtigt.

1. Additiver Charakter der Bildungswärme.

Es ist in erster Linie Thomsen[1]), der die thermischen Erscheinungen auf organischem Gebiete auf die einfachen Vorgänge, Loslösen und Entstehen von Atombindungen, zurückzuführen gesucht hat. Bei Verwendung der kalorischen Daten zu diesem Zwecke ist dann einiges zu berücksichtigen.

Zunächst ist, falls die im Kalorimeter verfolgte Reaktion von Volumänderung begleitet ist und nicht in der Bombe vorgenommen wird, ein Teil des thermischen Effekts auf äufsere Arbeit zurückzuführen, und bekommt man deshalb eine vermehrte Wärmeentwickelung, falls die betreffende Reaktion unter Kontraktion erfolgt. Sehr einfach gestaltet sich die diesbezüglich anzubringende Korrektion, indem nur die bei Änderung des Gasvolums erfolgte Arbeitsleistung in Betracht kommt, wegen des geringen Betrages derselben bei Umwandlungen im flüssigen oder festen Zustand. Nehmen wir deshalb die Verbrennung des Kohlenoxyds als Beispiel:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Dieselbe ist bei konstantem Druck von einer Kontraktion begleitet, indem drei Moleküle sich in zwei verwandeln. Die dabei in Wärme verwandelte äufsere Arbeit entspricht pro Kilogrammmolekül:

$$APV = 2\,T \text{ Kalorien},$$

was also im obigen Falle aussagt, dafs bei Verbrennung von $2(12+16) = 56$ kg Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (17°):

$$2(273 + 17) = 580 \text{ Kalorien}$$

durch die Kontraktion als Wärme gewonnen werden, und also von der Verbrennungswärme abzuziehen sind, falls man die Zahl wünscht, welche sich auf den eigentlichen chemischen Vorgang

[1]) Thermochemische Untersuchungen, IV, 237.

Digitized by Google

bezieht. Handelt es sich um Grammmoleküle, wie bei den hier angeführten und anzuführenden Daten, so ist für jedes verschwindende Gasmolekül 0,58 Kalorie in Abzug zu bringen, resp. bei Neubildung hinzuzuzählen.

Ein zweites, der Gröfse nach viel wichtigeres Moment ist die Berücksichtigung des jeweiligen Aggregatzustandes, da dessen Änderung einen sehr bedeutenden kalorischen Effekt in sich schliefst, indem z. B. das Festwerden des Wassers pro Grammmolekül $0{,}08 \cdot 18 = 1{,}44$ Kalorien entwickelt und die Verdampfung $0{,}6 \cdot 18 = 10{,}8$. Beim Zahlenvergleich hat Thomsen sich auf den Gaszustand bezogen. Der direkte Weg zur Beurteilung eines additiven Charakters, ausgehend von der Bildungswärme der einfachen binären Verbindungen, ist dann auf organischem Gebiet wegen Nichtflüchtigkeit des Kohlenstoffs unzugänglich und so sind dann die indirekten Merkmale der Additivität zum Ausgang gewählt.

In erster Linie zeigen Isomeren nahezu gleiche Verbrennungswärme, wie z. B.:

Propylalkohol 498,6, Isopropylalkohol 493,3,

während das Nichtzutreffen bei Essigsäure:

Essigsäure 225,4, Ameisensaures Methyl 248,1,

wohl zum Teil den im Dampf vorhandenen Doppelmolekülen zuzuschreiben ist, deren Spaltung Wärme absorbiert und also die Verbrennungswärme vermindert.

Gleiche Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen dann nahezu gleichen Differenzen in der Verbrennungswärme, wie sich z. B. in einer homologen Reihe zeigt (die Kohlenwasserstoffe sind als Gas oder Dampf verbrannt, das gebildete Wasser wird flüssig erhalten):

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
211,9	370,4	529,2	687,2	847,1
Differenz 158,5	158,8	158	159,9	

Übergeht man jetzt von der Verbrennungswärme auf die Bildungswärme, unter Anwendung des Satzes, dafs die Umwandlungswärme gleich ist der Summe der Bildungswärmen von den

Digitized by Google

Produkten, vermindert um die entsprechende Summe von den ursprünglich vorhandenen Körpern, so ergiebt z. B. die Verbrennung von CH_4:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O + 211{,}9 \text{ Kalorien},$$
$$211{,}9 = (C.O_2) + 2(H_2.O) - (C.H_4),$$

worin $(C.O_2)$ und $(H_2.O)$ die Wärme darstellen, entwickelt bei der Bildung von 44 g Kohlensäure und 18 g Wasser aus den Elementen; dieselbe beträgt (Kohlenstoff als Diamant):

$$(C.O_2) = 94{,}3, \qquad (H_2.O) = 67{,}4,$$

also:

$$(C.H_4) = 94{,}3 + 134{,}8 - 211{,}9 = 17{,}2,$$

was nunmehr aussagt, dafs die Bildung von 16 g Methan aus Diamant und Wasserstoff 17,2 Kalorien entwickeln würde. Entsprechend wird für die ganze homologe Reihe gefunden:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
	17,2	20,4	23,3	26	28,8
$14{,}3 + 2{,}9\,n =$	17,2	20,1	23	25,9	28,8.

Der additive Charakter kann nun rein empirisch zum Ausdruck gebracht werden, indem auf Grund desselben ein Wert für Kohlenstoff und für Wasserstoff ermittelt wird. Da für die Differenz im Mittel:

$$CH_2 = 2{,}9$$

gefunden ist, wird:

$$H_2{=}CH_4{-}CH_2 = 17{,}2 - 2{,}9 = 14{,}3$$
$$C{=}CH_2{-}H_2 = 2{,}9 - 14{,}3 = -11{,}4,$$

somit:

$$C_nH_{2n+2} = -11{,}4\,n + (n + 1)\,14{,}3 = 14{,}3 + 2{,}9\,n.$$

In diesem, die obigen Daten zwar wiedergebenden Ausdruck ist jedoch ein sehr wesentliches Moment übersehen, da von vornherein die Wärmeentwickelung nicht einfach von den Bestandteilen, sondern von der Art der Bindung abhängt, wie jede Umwandlungswärme beweist, wobei nach unseren Auffassungen schliefslich nur die gegenseitigen Bindungen sich ändern.

Dies berücksichtigend, entstehen bei Bildung der obigen Kohlenwasserstoffe Bindungen von Kohlenstoff an Kohlenstoff (C—C) und von Kohlenstoff an Wasserstoff (C—H) und jetzt wird,

Digitized by Google

unter Annahme konstanter Werte für die Wärme beim Entstehen dieser Bindung für CH_4:

$$4\,(C—H) = 17{,}2, \quad \text{also} \quad (C—H) = 4{,}3$$

für C_5H_{12}:

$$4\,(C—C) + 12\,(C—H) = 28{,}8 \quad \text{also} \quad (C—C) = -5{,}7$$

wodurch für C_nH_{2n+2}:

$$(n-1)\,(C—C) + (2n+2)\,(C—H) = -5{,}7\,(n-1) + 4{,}3\,(2n+2) = 14{,}3 + 2{,}9\,n.$$

Wiewohl der frühere Ausdruck mit diesem und den Daten übereinstimmt, zeigt sich dieser letztere sofort überlegen beim Übergang auf Verbindungen derselben zwei Elemente, jetzt aber mit anderer, resp. doppelter oder dreifacher Bindung.

Für das Äthylen, $H_2C{=}CH_2$:

$$(C_2 . H_4) = -10,$$

würde der obige Ausdruck zu $2 . 2{,}9 = 5{,}8$ führen. Bei Berücksichtigung der Bindungen ist nur für die doppelte Kohlenstoffbindung:

$$(C{=}C) = -10 - 4\,(C—H) = -10 - 4 . 4{,}3 = -27{,}2$$

einzusetzen und sämtliche Kohlenwasserstoffe mit doppelten Bindungen sind ins Bereich der Formel gebracht.

Ebenso bei dreifacher Bindung unter Berücksichtigung des Wertes für Acetylen $HC{\equiv}CH$:

$$(C_2 . H_2) = -53{,}2,$$

also:

$$(C{\equiv}C) = -53{,}2 - 2\,(C—H) = -53{,}2 - 2 . 4{,}3 = -61{,}8.$$

Die Übereinstimmung des so erhaltenen Ausdruckes berechtigt eine versuchsweise Konstitutionsbestimmung, wofür das Benzol als Beispiel gewählt sei.

Beim isomeren Dipropargyl mit festgestellter Konstitution:

$$HC{\equiv}C . CH_2 . CH_2 . CH{\equiv}CH,$$

wurde gefunden $(C_6 . H_6) = -113{,}4,$

während die Rechnung in guter Übereinstimmung ergiebt:

$$2\,(C{\equiv}C) + 3\,(C—C) + 6\,(C—H) = -2 . 61{,}8 - 3 . 5{,}7 + 6 . 4{,}3 = -114{,}9.$$

Digitized by Google

Für Benzol wurde die Bildungswärme festgestellt auf:

$$(C_6 . H_6) = -17{,}1$$

und, indem $6(C—H) = 6 . 4{,}3 = 25{,}8$ entspricht, bleibt für die Kohlenstoffbindungen $-17{,}1 - 25{,}8 = -42{,}9$.

Bei abwechselnder Doppel- und einfacher Bindung wäre zu erwarten:

$$3(C{=}C) + 3(C—C) = 3(-27{,}2 - 5{,}7) = -98{,}7,$$

bei neun einfachen Bindungen, wie in der centrischen Formel (Heft II, S. 88):

$$9(C—C) = -9 . 5{,}7 = -51{,}3,$$

was dem gefundenen Wert sehr nahe kommt.

Vollkommen scharf sind jedoch die Beziehungen nicht, was auch kaum zu erwarten ist, indem, wie nachher ausführlich zu erörtern, der Eintritt von Elementen auf den Affinitätscharakter anderer Einfluſs ausübt und so sehen wir z. B. das Eintreten neuen Chlors in Methan von allmählich abnehmender Wärmetönung begleitet, je nachdem schon Atome dieses Halogens eingetreten sind, wie folgende Bildungswärmen zeigen:

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
	17,2	19,2	24,6	20,9	17,8
Differenz	+ 2	+ 5,4	− 3,7	− 3,1	

2. Konstitution der explosiven Stoffe.

Explosivstoffe sind bekanntlich dadurch charakterisiert, daſs sie eine plötzliche Druckentwickelung veranlassen können. Handelt es sich dabei um eine chemische Reaktion, so verlangt man, daſs dieselbe schnell vor sich geht, und von einer groſsen Volum- und Temperaturzunahme begleitet ist. In Heft I, S. 248, wurden die in dieser Beziehung wesentlichen Faktoren erörtert und der Geschwindigkeit auf S. 245 und 251 Erwähnung gethan. Wir wollen uns nunmehr auf den Druck beschränken und speciell auf die Rolle der Wärmeentwickelung, indem wir bemerken, daſs der Druck theoretisch an folgende Beziehung geknüpft ist:

$$P = \frac{V_2}{V_1} (1 + \alpha t),$$

Digitized by Google

worin V_1 und V_2 das Volum, vor und nach Explosion bei 0° und einer Atmosphäre, t die Temperatursteigerung infolge der Wärmeentwickelung bei konstantem Volum.

Indem V_2/V_1 nur grofs ausfallen kann, falls das Produkt der Explosion gasförmig ist, sind in Bezug auf den Effekt zwei Kategorien zu unterscheiden, je nachdem der Faktor V_2/V_1 stark ins Gewicht fällt oder nicht. Ersteres findet statt, falls der Explosivstoff flüssig oder fest ist, letzteres beim gasförmigen Ausgangsmaterial. Im ersteren Falle, wie beim Schiefspulver, beträgt der Faktor V_2/V_1 allein schon unweit tausend, im letzteren, wie beim Knallgas, ist derselbe meistens unweit eins, kann auch kleiner sein, beispielsweise beim Knallgas zwei Drittel und so mifst sich der Druck im ersten Fall nach Tausenden, im anderen nach einigen bis zwanzig Atmosphären, die wesentlich nur dem Faktor $1 + \alpha t$ zuzuschreiben sind. Die praktisch verwendeten Explosivstoffe gehören also nur der ersten Kategorie an, sind somit feste oder flüssige Körper, die bei Verwandlung Gase bilden, unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Gehen wir jetzt mit Rücksicht auf die Zusammensetzung und den Zusammenhang zwischen Konstitution und Explosivität die verschiedenen in Betracht kommenden Körper nach, und fangen wir mit den einfachsten an, so ergiebt sich folgender Überblick:

a) einfache explosive Stoffe;
b) explosive Mischungen;
c) praktisch angewendete Explosivstoffe.

a) Einfache explosive Stoffe.

Wir wollen zunächst, unabhängig davon, ob wirkliche Explosivität vorliegt, die einfacheren Körper zusammenstellen, welche einer Verwandlung unter Wärmeentwickelung fähig sind. Die Hauptbedingung der Explosivität ist dann gegeben, und nur aufzusuchen, welche Umstände dieselbe zur Entfaltung bringen.

Der erste, in Bezug auf die Zahl der eine Rolle spielenden Elemente, ist dann wohl das Ozon (O_3), welches im flüssigen Zustand der Explosion unter Bildung von Sauerstoff (O_2) fähig ist,

Digitized by Google

unter einer Wärmeentwickelung, die beim Gas 36 Kalorien pro 48 g (O_3) beträgt.

Daneben stellen sich dann, als jetzt einfachste, die binären Verbindungen, welche nacheinander anzuführen sind, unter Beifügung der Bildungswärme aus den Elementen:

Wasserstoffverbindungen:

$(Sb.H_3) = -82$, $(As.H_3) = -44$, $(H_2O.O) = -23$[1]);

Sauerstoffverbindungen:

$(N.O) = -22$, $(Cl_2.O) = -18$;

Stickstoffverbindungen:

$(N_3.H) = -62$[2]), $(N.Cl_3) = -39$, $(N.S) = -32$, $(N.Se) = -43$;

Kohlenstoffverbindungen:

$(C_2.H_2) = -53$, $(C.S_2) = -22$, $(C_2.N_2) = -71$, $(C_2.Ag_2) = -87$[3]).

Die Explosion tritt je nach dem betreffenden Körper unter verschiedenen Bedingungen ein, bei den meisten festen und flüssigen Verbindungen durch mechanischen Stofs, so bei NCl_3, N_3H, C_2H_2 u. s. w.; durch den äufserst heftigen Stofs, den eine Explosion selbst, z. B. die des Knallquecksilbers, veranlafst, zerfallen dann N_2C_2, AsH_3 und C_2H_2 als Gase; durch Wärme explodieren Cl_2O, O_3, H_2O_2; durch plötzliches Zusammendrücken, also durch Stofs und Wärme, N_2O[4]); dann sind bekanntlich auch Licht und der elektrische Funken unter Umständen auslösende Faktoren.

Wir können die hiermit vorliegenden Daten schon verwenden, um einen ersten Einblick in die Konstitution explosiver Körper zu gewinnen, und darthun, dafs bestimmte Atombindungen den explosiven Charakter veranlassen.

Bei den Elementen spielt die Bindung gleichartiger Atome eine Rolle, indem dieselbe öfters einer gezwungenen Lage entspricht. Sind dieselben monovalent, so ist eine derartige Bin-

[1]) Die Bildungswärme bezieht sich hier auf Bildung aus Wasser und Sauerstoff. — [2]) Berl. Ber. 32, 1399. — [3]) Centralblatt, 1899, 11, 583. — [4]) Berthelot, Matières explosives, 1, 114.

Digitized by Google

dung in den Derivaten ausgeschlossen. Dagegen sieht man z. B. beim zweiatomigen Sauerstoff das Auftreten eines Komplexes:

$$O{-}O$$

zum leichten Zerfall führen. Obige Tabelle enthält derartige Fälle schon im Ozon und Wasserstoffsuperoxyd:

und .

Bei allen Superoxyden, z. B. Acetylsuperoxyd:

$$(C_2H_3O)\ O{-}O\ (C_2H_3O),$$

finden wir aber diese Leichtzersetzlichkeit wieder.

Beim dreiwertigen Stickstoff ist es speciell die Gruppierung:

$$N{=}N,$$

welche unter grofser Wärmeentwickelung aufgehoben wird. In den obigen Daten liegt davon ein Beispiel vor in:

Wir finden dieselbe explosive Zersetzlichkeit in den Diazokörpern vor, z. B. im Diazobenzolnitrat:

$$(C_6H_5)\ N = N\ (ONO_2).$$

Beim quadrivalenten Kohlenstoff schliefslich ist es die Bindung:

$$C{=}C,$$

welche wesentlich Explosivität veranlafst und auch schon auf S. 93 als eine unter beträchtlicher Wärmeabsorption zu Stande kommende angeführt wurde. Die Tabelle S. 96 enthält derartige Körper:

$$HC{=}CH \quad \text{und} \quad AgC{=}CAg.$$

Auch die hiermit zusammenhängende Explosivität findet sich in den von Baeyer untersuchten Polyacetylenderivaten[1]) wieder, wie z. B. in Dijoddiacetylen, C_4J_2.

Die Bindungen zweier Elemente, welche Explosivität veranlassen, finden sich in obiger Tabelle im Wesentlichen vor und es seien nur einige wichtige, mehr komplizierte Körpergruppen vorgeführt, die sich an jene anschliefsen.

[1]) Berl. Ber. 18, 2276.

Digitized by Google

Die gezwungene Lage bei Bindung von Stickstoff an Sauerstoff, welche obige Tabelle in der negativen Bildungswärme des Stickstoffoxyds zeigt, kommt zum wiederholten Ausdruck in den Nitrokörpern und Nitraten, welche wie Nitromethan und Methylnitrat:

die Nitrogruppe NO_2 enthalten.

Die gezwungene Lage des an Chlor gebundenen Sauerstoffs äufsert sich in der Explosivität der Chlorate und Perchlorate, welche alle die Chlorsauerstoffbindung enthalten.

Wir fügen hinzu, dafs die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff, welche im Cyan Explosivität veranlasst, auch in den wahren Nitrokörpern, wie Nitromethan, enthalten ist, während die Bindung von Kohlenstoff an Silber im obigen C_2Ag_2 auch in Knallsilber, $NCCAg_2NO_2$, z. B. auftritt.

Stellen wir nunmehr sämtliche explosive Bindungen zusammen:

O—O,	N=N,	C=C,	
H—Sb,	H—As,	O—N,	O—Cl,
N—Cl,	N—S,	N—Se,	
C—S,	C—N,	C—Ag.	

b) Explosive Mischungen.

Zwei Elemente. Im obigen wurde als wichtige Veranlassung der Explosivität die gezwungene Lage von bestimmten Atombindungen hervorgehoben, deren Loslösung dann die plötzliche Umwandlung veranlafst. Umgekehrt kann eine Mischung zur Explosion führen durch die gebotene Gelegenheit zu neu auftretenden Atombindungen. Nehmen wir auch hier zunächst die einfachsten Fälle vor, so sind es die Mischungen zweier Elemente, die unter grofser Wärmeentwickelung sich verbinden können und dabei gasförmige Produkte liefern, speciell falls die ursprünglichen Elemente fest oder flüssig in Anwendung kommen. Mischbarkeit, Wärmeentwickelung, Umwandlung in Gase und flüssiger oder

Digitized by Google

fester Anfangszustand sind also wesentlich. Die Auswahl in Bezug auf Wärmeentwickelung läfst sich aus der Tabelle auf S. 84 entnehmen. Bei den Metallen liegen die höchsten Werte für deren Mischung mit Fluor, Chlor, Sauerstoff und Schwefel; dieselben kommen aber nicht in Betracht wegen Nichtflüchtigkeit der Produkte. Von den Nichtmetallen, die also nur zu berücksichtigen sind, stehen deren folgende Mischungen in erster Linie:

$$(H_2.O) = 69, \quad (H.Cl) = 22, \quad (H.F) = 37, \quad (C.O_2) = 97.$$

Thatsächlich liegen hier auch bekannte explosive Mischungen, Knallgas und Chlorknallgas, vor. Die Mischung von Fluor und Wasserstoff verwandelt sich jedoch schon spontan in Fluorwasserstoff, während Kohlenstoff und Sauerstoff die Mischbarkeit abgeht.

Der letzte Faktor, der die praktische Anwendbarkeit bedingt, der ursprüngliche flüssige oder feste Zustand, fehlt in den vier obigen Fällen, läst sich jedoch durch Verflüssigung der betreffenden Gase hineinbringen, was für Kohlenstoff-Sauerstoff verwirklicht wurde, indem man letzteren als flüssige Luft mit fein verteiltem Kohlenstoff mischt. Hier liegt thatsächlich ein praktisch verwendeter Sprengstoff vor[1]).

Drei Elemente. Durch geeignete Kombination der zwei angeführten Momente, gezwungene Lage von vorhandenen Bindungen, Neubildung von kräftigen Bindungen, läfst sich die Wirksamkeit der explosiven Mischung erhöhen, indem man drei geeignet gewählte Elemente A, B und C ins Spiel treten läfst, so dafs z. B. die Bindung von A und B unter bedeutender Wärmeentwickelung aufgehoben wird, die von A oder resp. und B mit C unter bedeutender Wärmeentwickelung entsteht. Übersehen wir an Hand der früheren Daten die verschiedenen Möglichkeiten.

Von den Fällen, in denen C sich mit einem der Elemente A und B unter grofser Wärmeentwickelung verbindet, wären hervorzuheben:

$$NO + H_2 = N + H_2O, \qquad W = 69 + 22 = 91,$$
$$2\,N_3H + {}^1/_2\,O_2 = 3\,N_2 + H_2O, \qquad W = 69 + 2.62 = 193.$$

[1]) Bujard, Leitfaden der Pyrotechnik, 1899, S. 189.

Digitized by Google

Von den Fällen, worin C sich mit beiden Elementen A und B unter grofser Wärmeentwickelung verbindet, nennen wir:

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2, \quad W = 97 + 2.71 + 22 = 261,$$
$$C_2H_2 + {}^5/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O, \quad W = 2.97 + 69 + 53 = 316.$$

Wird statt Sauerstoff Ozon angewendet, so steigt offenbar der Effekt bedeutend:

$$CS_2 + 2\,O_3 = CO_2 + 2\,SO_2, \quad W = 261 + 2.36 = 333,$$
$$C_2H_2 + {}^5/_3\,O_3 = 2\,CO_2 + H_2O, \quad W = 316 + {}^5/_3\,36 = 376,$$

und so wäre wohl die flüssige Mischung von Acetylen und Ozon eine der voraussichtlich wirkungsvollsten Kombinationen.

Vier Elemente. Noch eine andere Möglichkeit knüpft sich an die obigen an, indem zwei Elementenpaare in Form von Verbindungen AB und CD, die beide unter Wärmeentwickelung zerfallen, so gewählt werden, dafs z. B. A mit C oder resp. und B mit D unter möglichst grofser Wärmeentwickelung sich verbinden. Als Beispiel einer derartigen Combination läfst sich aus obigem entlehnen:

$$4\,Cl_2O + C_2H_2 = 3\,Cl_2 + 2\,ClH + 2\,CO_2,$$
$$W = 2(22 + 97) + 4.18 + 53 = 363.$$

c) Praktisch angewandte Explosivstoffe[1]).

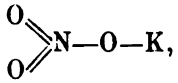
Die oben aus thermischen Gründen als geeignet vorgeführten Mittel, deren Effekt zum Teil wohl denjenigen der jetzt angewandten Explosivstoffe übertreffen dürfte, sind dennoch öfters ungeeignet durch die grofse Gefahr in der Handhabung und so tritt als praktische Bedingung die gefahrlose Handhabung hinzu. Von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir nach einander die festen Mischungen, die flüssigen Mischungen und die komplizierten Verbindungen betrachten.

α) Feste Mischungen (schwarzes Schiefspulver). Ziemlich gefahrlos sind im allgemeinen die festen Mischungen, weil im festen Zustande die Homogenität der Mischung und innere

[1]) Guthmann, Die Explosivstoffe. 1895.

Digitized by Google

Berührung der Bestandteile niemals vollkommen sind; erstere wird durch feine Verreibung, letztere durch Pressen oder vorübergehendes Schmelzen und Erstarren gefördert. Das wichtigste zu dieser Kategorie gehörige Beispiel ist wohl das gewöhnliche, aus Schwefel, Kohle und Salpeter bestehende Schiefspulver. Der explosive Reaktionsmechanismus erklärt sich dahin, dafs im Salpeter:



der Sauerstoff an Stickstoff gebunden, nach S. 96 in gezwungener Lage befindlich ist; demselben wird das Element Kohlenstoff angeboten, das nach S. 98 unter denjenigen, welche flüchtige Oxydationsprodukte bilden, in Bezug auf Wärmeentwickelung in erster Linie steht. Dem Kalium ist dann durch das feste Element, mit dem es sich unter gröfster Wärmeentwickelung vereinigt, dem Schwefel, Gelegenheit zur Abtrennung geboten, wonach die Umwandlung in folgender Weise vor sich ginge:

$$2\,NO_3K + S + 3\,C = 3\,CO_2 + K_2S + N_2.$$

Diesem Ausdruck entspricht thatsächlich das Mischungsverhältnis; durch unvollkommene Mischung finden jedoch lokal andere Umwandlungen statt.

β) **Flüssige Mischungen.** Die festen Mischungen haben, neben den erwähnten, noch den anderen Nachteil, dafs die Umwandlung, wegen mangelhafter Mischung und Berührung, sich nicht schnell fortpflanzen kann, und nur die mit einigen Metern in der Sekunde sich fortpflanzende allmähliche Entzündung, nicht aber die sich mit mehr als 1000 m fortpflanzende Explosionswelle (Heft I, S. 247) zur Ausbildung kommen kann. Der dadurch entstehenden Gefahr in der Handhabung flüssiger Explosivstoffe läfst sich auf verschiedenen Wegen vorbeugen. Die Mischung an Ort und Stelle ist z. B. bei Kohlenstoff und flüssiger Luft angewendet, und vielleicht würde das jetzige Verfügen über tiefe Temperaturen und flüssige Gase noch manch bedeutend bessere Mischung, wie z. B. auf S. 99 erwähnt, zugänglich machen. Hinzuzufügen ist, dafs, falls einer der Bestandteile Kohlenstoff enthält, die Trägheit

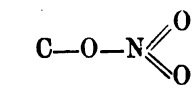
Digitized by Google

der Kohlenstoffbindung (S. 88) der Haltbarkeit zu Gute kommt, wiewohl sie die Entwickelung der Explosionswelle nicht verhindert. Erwähnt sei z. B., dafs eine Mischung von Äther und bis 70 Proz. Wasserstoffsuperoxyd ganz gefahrlos aufbewahrt und von den Zahnärzten benutzt wird, wiewohl derselbe unzweifelhaft einer heftigen Explosion fähig ist.

γ) Kompliziertere Verbindungen (rauchloses Schiefspulver). Die durch Anwendung von Dynamit eingeleitete Explosivtechnik gründet sich theoretisch auf das Zusammenbringen der oben erwähnten, die Explosion bedingenden Komplexe, jedoch statt gemischt, in dem weit innigere Berührung mit sich bringenden Zustande chemischer Bindung, mit anderen Worten, die Nitrogruppe, welche beim schwarzen Schiefspulver im Salpeter mit Kohlenstoff gemischt vorhanden war, ist im Dynamit u. a. an Kohlenstoff mehr oder weniger lose gebunden.

Auf anorganischem Gebiete fallen in diese Kategorie die Ammoniaksalze von leicht Sauerstoff abgebenden Säuren, wie Überchlorsäure. Praktische Verwendung fanden dieselben nicht, und zwar dadurch, dafs explosive anorganische Verbindungen durch die leicht eintretende Reaktion gefährlich in der Handhabung sind. Die S. 88 betonte Trägheit der Kohlenstoffbindung erlaubt aber bei organischen Verbindungen die Anhäufung einer sehr grofsen Menge latenter Energie, verhältnismäfsig ohne gröfsere Gefahr.

In erster Linie kommen dann die Nitrate oder sogenannte Nitrokörper, welche sämtlich den Komplex:



ein- oder mehrmal enthalten, wie im Dynamit, d. h. mit Kieselguhr gemischten Nitroglycerin:

$$H_2C(ONO_2)CH(ONO_2)CH_2(ONO_2),$$

in der Schiefsbaumwolle, welche eine aus noch mehr Kohlenstoffatomen bestehende Kette enthält, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, oder in der Sprenggelatine, einer Lösung von Schiefsbaumwolle in Nitroglycerin, schliefslich in anderen sogen. rauchlosen Schiefspulvern.

Digitized by Google

Die Ursache der Explosivität liegt auf der Hand; es wird dem an Stickstoff gebundenen, nach S. 96 in gezwungener Lage befindlichen Sauerstoff Kohlenstoff und Wasserstoff angeboten. Und offenbar werden diejenigen Kombinationen am wirksamsten sein, welche dem Sauerstoff eine gerade genügende Menge Kohlenstoff und Wasserstoff anbieten. Die Nitrate der einatomigen Alkohole enthalten davon im Überschuss:

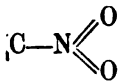
$$H_3CONO_2 = CO_2 + H_2O + H.$$

Beim zweiatomigen Glycoll ist die Menge gerade genügend:

$$H_2CONO_2H_3CONO_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Beim Glycerin schon etwas gering, und bei der Schiefsbaumwolle noch mehr, so dafs im Glycollnitrat hier der Höhepunkt erreicht wäre.

Aus theoretischen Gründen überlegen sind noch die geeignet gewählten wahren Nitrokörper, welche die Gruppierung:



enthalten. Sie bieten den Vorteil der Nitrate, den Sauerstoff in gezwungener Lage zu enthalten; dann aber ist auch der Kohlenstoff, statt wie oben schon teilweise an Sauerstoff gebunden zu sein, an Stickstoff gebunden, was nach den Daten für Cyan auf S. 96 ebenfalls einer gezwungenen Lage entspricht. Suchen wir auch hier den geeignetsten Körper, in welchem also dem Sauerstoff gerade genug Kohlenstoff angeboten wird, so wäre es das bis dahin unbekannte Dinitroacetylen:

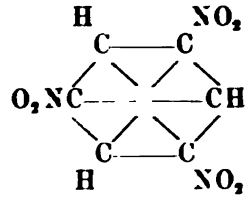
$$NO_2CCNO_2 = 2\,CO_2 + N_2,$$

welchem noch die gezwungene dreifache Bindung zu Gute käme. Weniger geeignet, aus diesem Grunde, wäre schon das ebenfalls unbekannte Hexanitrobenzol, wiewohl auch hier der Kohlenstoff gerade allen vorhandenen Sauerstoff zu verbrennen vermag. Das Trinitrobenzol steht in dieser Hinsicht wiederum etwas nach:

$$C_6H_3(NO_2)_3 = 6\,CO + 3\,H,$$

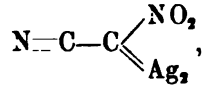
Digitized by Google

daneben Pikrinsäure:



welche als Explosivstoff unter dem Namen Lyddit und Melinit benutzt wird. Wesentlich dabei ist, dafs, um diesem bekanntlich festen Körper den geeigneten inneren Zusammenhang und Explosionsfähigkeit zu geben, derselbe vorher geschmolzen wird.

In dritter Linie sind noch Körper, wie Knallquecksilber und Knallsilber, zu erwähnen:



in welchen, neben dem obigen Momente, noch die gezwungene Lage der Bindung von Kohlenstoff an Schwermetalle (S. 96) eine Rolle spielt. Im Knallquecksilber erhöht die Flüchtigkeit des Metalls offenbar den Effekt, und zwar nach der Gleichung:

$$N_2C_2HgO_2 = 2\,CO + {}^1/_2\,N_2 + Hg,$$

um etwa 40 Proc.

§. 2. Der durch eintretende Elemente auf andere schon in der Verbindung vorhandene ausgeübte Einflufs.

Der Einflufs, welchen eintretende Elemente auf das Verhalten der Verbindung ausüben, tritt in erster Linie hervor bei Umwandlungen, welche Bindungsänderungen dieses Elementes veranlassen; diese wurden im vorhergehenden Paragraphen angeführt. Dann aber hat jener Eintritt noch einen weiteren Einflufs, welcher sich zeigt, falls im Molekül anderweitige Bindungen zum Zerfall kommen können, und im allgemeinen nimmt dieser Einflufs mit der Entfernung ab. Diese Einflüsse zeigen sich am besten auf organischem Gebiet und lassen sich unter einige, allerdings öfters nur qualitativ erprobte Regeln zusammenbringen, von

Digitized by Google

denen viele sich wiederum um die Hauptthatsache gruppieren, daſs ein Element seine Elektroaffinität an die Atomgruppe mitteilt, in der es auftritt, und also deren Fähigkeit zur Bindung von positiver und negativer Elektricität erhöht oder vermindert, mit allen früher beschriebenen Folgen; gewöhnlich wird dies dahin ausgedrückt, daſs die Gruppe einen mehr oder weniger ausgeprägten positiven oder negativen Charakter bekommt. Wir wollen zunächst dieses Hauptmoment hervorheben, das sich wesentlich auf dem Gebiete der Gleichgewichte verfolgen läſst, und dann die anderweitigen specifischen Einflüsse zusammenstellen, die sich vornehmlich in Geschwindigkeitsänderungen äuſsern.

A. Übertragung der Elektroaffinität, resp. des positiven oder negativen Charakters auf die Gruppe, in die das Element eintritt.

Wir wollen zunächst hervorheben, daſs, da es sich wesentlich um organische Verbindungen handeln wird, der Kohlenstoff mit Rücksicht auf den sogen. positiven oder negativen Charakter ziemlich indifferent, also wenig geneigt ist, als Ion aufzutreten. Der negative oder positive Einfluſs von gebundenen Elementen kann sich demnach in ziemlich vollem Umfange geltend machen. Derselbe bedingt, falls negativ, die Bildung von positiven H-ionen, also Säurecharakter, drückt entsprechend die Bildung von negativen OH-Ionen, also den etwaigen Basencharakter, herab, offenbar selbstverständlich nur, falls Wasserstoff oder Hydroxyl in der Verbindung enthalten ist. Der negative Einfluſs wirkt im umgekehrten Sinne. Es sind also bei jedem Element diese beiden Einflüsse in erster Linie zu berücksichtigen.

1. Einfluſs von positiven Elementen.

a) Einfluſs von Wasserstoff.

α) Der Wasserstoff beeinträchtigt den Säurecharakter. Fangen wir mit den einfachsten Fällen an, so ist zunächst hervorzuheben, daſs beim Kohlenstoff selbst der betreffende Einfluſs

Digitized by Google

von Wasserstoff bemerkbar ist. Genanntes Element hat eine gewisse Fähigkeit zur Metallbindung: die Verbindungen mit Eisen (in Gufseisen), Nickel sind z. B. ganz stabile Körper, die nicht von Wasser und erst von Säuren zersetzt werden; auch die Verbindungen mit Leichtmetallen, wie Calcium (im Carbid), entstehen direkt, werden jedoch vom Wasser unter Acetylenbildung zersetzt. Anders verhält es sich bei möglichster Absättigung der Kohlenstoffvalenzen mit Wasserstoff, wie im Methyl; die Bindungsfähigkeit zu Metallen ist dann derart herabgedrückt, dafs z. B. Zinkmethyl von Wasser momentan zersetzt wird, sogar spontan entflammt, während die Verbindungen mit Leichtmetallen so schwer zugänglich sind, dafs sie noch nicht dargestellt wurden.

In komplizierteren Fällen findet man dasselbe; vergleichen wir z. B. die Körper, welche die resp. Gruppen:

$$HC{\equiv}C,\ HC{=}CH,\ H_2C{=}CH{-}\quad \text{und}\quad H_3C{-}CH_3$$

enthalten. In den ersteren ist die Fähigkeit der Metallaufnahme derart ausgesprochen, dafs die betreffenden „Acetylenkörper" sogar einen schwach sauren Charakter aufweisen, und bekanntlich mit ammoniakalischem Silberoxyd und Kupferoxydul metallhaltige Niederschläge geben. So thut es Acetylen, so auch Propargylalkohol unter Bildung von:

$$Ag{-}C{\equiv}C{-}H\quad \text{und}\quad Ag{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH.$$

Diese Fähigkeit geht den drei anderen oben erwähnten wasserstoffreicheren Gruppen ab, nur ist bei der Gruppe HC=CH ein Einfluſs im selben Sinne beobachtet[1]).

Nachdem somit der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff in dessen Fähigkeit, durch Metalle ersetzt zu werden, erörtert ist, wollen wir nunmehr den an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff, die Hydroxylgruppe also, betrachten. Hier zeigt sich, entsprechend der den Metallen gebotenen Gelegenheit, sich an Sauerstoff zu binden, die Fähigkeit zur Metallbindung bedeutend mehr ausgeprägt. Diese Fähigkeit zur Bildung also von sogen. „Metallalkoholaten" ist jedoch in hohem Grade von dem sonst in der

[1]) Henrich, Centralblatt 1899, 11, 701.

Digitized by Google

Verbindung enthaltenen Wasserstoff abhängig und nimmt mit dessen Zunahme ab. Nehmen wir die extremsten Fälle, Phenol und Hexylalkohol:

$$C_6H_5OH \quad \text{und} \quad C_6H_{13}OH,$$

so zeigt sich das Überwiegen des Säurecharakters im Phenol schon am Namen „Karbolsäure“. Thatsächlich läfst sich auch das Kaliumphenolat C_6H_5OK wie ein Salz mit Hülfe von Kali darstellen, nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + KOH = C_6H_5OK + H_2O,$$

während man beim Hexylalkohol Kalium braucht:

$$C_6H_{13}OH + K = H + C_6H_{13}OK.$$

Dies hängt wiederum andererseits mit der Thatsache zusammen, dafs die betreffenden Metallderivate vom Wasser, im ersten Fall wenig, im zweiten Fall stark, hydrolytisch gespalten werden, und die das Gleichgewicht:

$$XOK + H_2O \rightleftarrows XOH + KOH$$

beherrschende Konstante wäre hier in erster Linie als Mafs für den Einfluſs des Wasserstoffs zu betrachten. Für Kaliumphenolat wurde dies zahlenmäfsig belegt [1]) durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher in der Lösung von Phenolkalium gelöstes Methylacetat verseift wird, und woraus sich die Kalimenge direkt berechnen läfst. Es ergab sich, dafs die:

0,0962-normale Lösung bei 24,1° bis zu 3,05 Proz.,
0,0195- „ „ „ 24,1° „ „ 6,69 „

hydrolytisch gespalten ist, welche Spaltung beim Hexylalkohol jedenfalls über 90 Proz. betragen würde.

Nehmen wir schliefslich die karboxylhaltigen Körper, in denen unter Einfluſs des in die Karboxylgruppe:

$$O{=}C{-}O{-}H$$

neu eingetretenen Sauerstoffs die Fähigkeit zum Metalleintritt in die Hydroxylgruppe wiederum gehoben ist. Der damit aufgetretene Säurecharakter ändert sich der Stärke nach bedeutend unter

[1]) Shields, Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 175.

Digitized by Google

Einfluſs von gebundenem Wasserstoff und zwar in erwartetem Sinne. Nehmen wir nach früherem (Heft I, S. 134) die Dissociationskonstante als Maſs der Stärke, so ist in den extremen Fällen für:

Benzoësäure ($C_6H_5CO_2H$) die Konstante $= 0{,}006$,
Heptylsäure ($C_6H_{13}CO_2H$) die Konstante $< 0{,}00145$,

während für Valeriansäure ($C_5H_{10}O_2$) 0,00161, für Hexylsäure ($C_6H_{12}O_2$) 0,00145 gefunden wurde.

β) Der Wasserstoff erhöht den Basencharakter. Indem der Basencharakter mit der möglichen Bildung von Hydroxylionen zusammenhängt, läſst sich der betreffende Einfluſs des Wasserstoffs nur an hydroxylhaltigen organischen Verbindungen basischen Charakters, d. i. also an Alkoholen, prüfen. Thatsächlich zeigt sich, daſs die Fähigkeit zur Esterbildung, in der sich der Basencharakter eines Alkohols zeigt, durch Wasserstoff in erwarteter Richtung beeinfluſst wird. Nehmen wir wiederum die extremen Fälle, und wählen wir als geeignetes Merkmal der Fähigkeit zur Esterbildung nicht die Geschwindigkeit, sondern die erreichte Grenze, so haben wir bei:

C_6H_5OH 8,6 Proz., $C_6H_{13}OH$ 67,3 Proz.,

d. h. also, daſs genügend lange mit der entsprechenden Menge Essigsäure bei 144° erhitztes Phenol nur zu 9 Proz., primärer normaler Hexylalkohol jedoch zu 67 Proz. etherifiziert wird.

Durch die ausführlichen Untersuchungen von Menschutkin ist es möglich, in diesem Falle weiter zu gehen und nicht nur den Einfluſs von Wasserstoff im allgemeinen darzuthun, sondern auch zu zeigen, daſs derjenige Wasserstoff, welcher in der Nähe der Hydroxylgruppe befindlich ist, am kräftigsten wirkt, und so zeigte sich als durchschnittlicher Grenzwert für:

H_3COH	XH_2COH	$YXHCOH$	$ZYXCOH$
70	67	60	10 Proz.,

worin also ein Merkmal zur Unterscheidung von Methylalkohol, der als einziger drei Wasserstoffatome am hydroxylhaltigen Kohlenstoff trägt, primären, secundären und tertiären Alkoholen vorliegt.

Digitized by Google

γ) Beispiele auf anorganischem Gebiete. Die beiden erwähnten Einflüsse von Wasserstoff sind nicht auf organisches Gebiet beschränkt, und so wollen wir hier auf anorganischem Gebiet ein schlagendes Beispiel hinzufügen in den resp. Verbindungen von Wasserstoff und Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin und Curtius' Stickstoffwasserstoffsäure:

$$NH_3 \qquad N_2H_4 \qquad N_3H.$$

Man erblickt hier beide Einflüsse des Wasserstoffs, sowohl Zunahme des basischen Charakters, entsprechend deren die ersten beiden Verbindungen in Hydratform Basen sind und zwar Ammoniak die stärkere; andererseits die Abnahme des Säurecharakters, entsprechend deren aus der Stickstoffwasserstoffsäure durch Wasserstoffzusatz im Hydrazin eine Base wird.

b) Einfluſs von Leichtmetallen, insbesondere Natrium.

α) Beispiele auf organischem Gebiete. Der Einfluſs von Metallen entspricht demjenigen des Wasserstoffs insoweit, daſs der Säurecharakter durch Metalleintritt abnimmt, unbeachtet der Absättigung, welche durch Inanspruchnahme der ersetzbaren Wasserstoffatome erfolgt. Auf organischem Gebiet zeigt sich dies z. B. im Malonsäureester:

$$CO_2C_2H_5CH_2CO_2C_2H_5,$$

welche mit Natriumäthylat ein Metallderivat bildet:

$$CO_2C_2H_5CHNaCO_2C_2H_5.$$

Die Frage, weshalb nicht die beiden in gleicher Lage befindlichen Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe ersetzt werden unter Bildung von:

$$CO_2C_2H_5CNa_2CO_2C_2H_5,$$

findet ihre Beantwortung dahin, daſs Metalleintritt den Säurecharakter herabdrückt, und zwar, bei Natrium, mehr als Wasserstoff, der ja gleichzeitig ausgetreten ist.

β) Beispiele auf anorganischem Gebiete. Derselbe Einfluſs von Metalleintritt zeigt sich in der stufenweisen Absätti-

Digitized by Google

gung von mehrbasischen Säuren, wie z. B. der Phosphorsäure, wobei die successiven Wärmeentwickelungen merkbar abnehmen:

$$PO_4H_3 + NaOH \quad 14{,}8 \quad + NaOH \quad 12{,}3 \quad + NaOH \quad 7.$$

Die letzte Zahl ist allerdings nicht vollkommen maſsgebend, da durch Hydrolyse des Trinatriumphosphats, PO_4Na_3, bei völliger Sättigung etwas mehr als 7 und zwar 8,3 entwickelt werden. Sowohl aber die kleine Zahl als auch die Thatsache der Hydrolyse weisen darauf hin, daſs eingetretenes Natrium die Fähigkeit zur Metallaufnahme beeinträchtigt hat.

Entsprechendes zeigt sich beim Schwefelwasserstoff SH_2, welcher, wiewohl zwei gleichwertige Wasserstoffatome enthaltend, in wässeriger Lösung auch mit überschüssigem Natron nur zu NaSH wird, in das sich auch Na_2S beim Lösen in Wasser verwandelt:

$$Na_2S + H_2O = NaSH + NaOH.$$

Noch auffälliger schlieſslich ist das Verhalten des Natriumoxyds (Na_2O), das sogar von Wasserstoff zersetzt wird:

$$Na_2O + H = NaOH + Na.$$

γ) Einfluſs der Entfernung. Hinzugefügt sei, daſs auch beim Einfluſs des Natriums die Entfernung eine Rolle spielt, und so sei das Verhalten der Fumar- und Maleïnsäure in Erinnerung gebracht, wie es in Heft II, S. 115 hervorgehoben wurde, das darauf hinausläuft, daſs der Eintritt des ersten Natriumatoms bei Maleïnsäure, wiewohl diese Säure die stärkere ist, auf die zweite Carboxylgruppe einen gröſseren Einfluſs ausübt, weil mehr benachbart als in Fumarsäure, und so zur Aufnahme des zweiten Natriumatoms die Maleïnsäure weniger geeignet macht, als Fumarsäure.

c) Einfluſs von Schwermetallen, besonders Silber.

Während der Eintritt von Leichtmetallen das weitere Eintreten derselben hemmt, thun dies Schwermetalle, wie Silber, entsprechend S. 81, nicht, sogar umgekehrt. Darin mag zum Teil die Erklärung der Thatsache liegen, daſs beim Anwenden von Silberoxyd, z. B. als Base, sämtliche gleichwertige Wasser-

Digitized by Google

stoffatome ersetzt werden, wie im Schwefelwasserstoff, Knallsäure u. s. w., in welchen Fällen bekanntlich SAg_2 und $NCCNO_2Ag_2$ sich bilden.

2. Einfluſs von negativen Elementen.

a) Einfluſs von Chlor.

Bekannt ist, daſs eingetretenes Chlor den Säurecharakter hebt, resp. ausbildet, und es wird genügen, auf anorganischem Gebiet den Unterschied hervorzuheben zwischen Wasser einerseits und unterchloriger Säure andererseits:

$$HOH \quad \text{und} \quad ClOH,$$

welcher darthut, daſs Chlor, an Stelle von Wasserstoff eingetreten, einen neutralen Körper in eine Säure zu verwandeln vermag. Auf organischem Gebiet ist diese Thatsache eine jedesmal wiederkehrende, wie es z. B. die Dissociationskonstante von Essigsäure und deren Chlorsubstitutionsprodukten zeigt:

CH_3CO_2H	CH_2ClCO_2H	$CHCl_2CO_2H$	CCl_3CO_2H
$K = 0{,}000018$	0,00152	0,0516	1,21

Daſs auch hier wieder die Entfernung des Chlors vom betreffenden Wasserstoffatom von Einfluſs ist, wurde in Heft II, S. 93 ausführlich dargethan, weil dasselbe sich zur Beurteilung der Konstitution heranziehen läſst. Dort wird auch angeführt, wie Chlor den Basencharakter z. B. in Anilin herabdrückt. Hier sei noch auf eine einfache Reihe hingewiesen, indem wir folgende Körper und deren Chlorsubstitute zusammenstellen:

H—H	H—O—H	$H_3C—CH_2OH$
Cl—H	Cl—O—H	$H_2ClC—CH_2OH.$

In Wasserstoff ist offenbar die Wirkung am energischsten und es entsteht die starke Salzsäure; in Wasser wirkt das jetzt entfernter liegende Chlor schwächer und entsteht die schwache unterchlorige Säure; in Äthylalkohol schlieſslich würde der Einfluſs nur mit schärferen Hülfsmitteln erkennbar sein, denn ausgesprochenen Säurecharakter hat das Äthylenchlorhydrin nicht.

Digitized by Google

b) Einfluſs von Sauerstoff.

α) Der Sauerstoff erhöht den Säurecharakter. Kein Element hat den hier zu betonenden Einfluſs in so auffallendem Grade als der Sauerstoff, der bekanntlich seinen Namen eben dem begünstigenden Einfluſs auf den Metalleintritt verdankt. Auf anorganischem Gebiete sind denn auch die Beispiele so häufig, daſs sie nicht hervorgehoben zu werden brauchen, indem jede Sauerstoffsäure von dem in Rede stehenden Einfluſs des Sauerstoffs zeugt. In Einzelheiten läſst sich dieser Einfluſs auf organischem Gebiet verfolgen.

Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Metallbildung. Verhältnismäſsig selten sind die organischen Verbindungen, welche fähig sind, ihre an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. Dennoch sind derartige Derivate für synthetische Zwecke bekanntlich von hoher Bedeutung. Wir konnten S. 106 auf einen Fall hinweisen, der mit dem geringen Wasserstoffbetrag zusammenhing und zwar bei den Acetylenkörpern; die Mehrzahl der anderen hängt mit Sauerstoffanwesenheit zusammen.

Schon im Kohlenoxyd zeigt der Kohlenstoff eine unverkennbare Fähigkeit zur Metallbindung, wie es die Existenz von Nickelkohlenoxyd $Ni(CO)_4$ und entsprechenden Eisenderivaten beweist.

In zweiter Linie ist hervorzuheben, daſs eine Gruppierung:

$$OC—C—CO$$

dem mittleren Kohlenstoffatom fast regelmäſsig die Fähigkeit zur Metallbildung erteilt, wie es Acetessig- und Malonsäureäther[1]) z. B. zeigen:

$$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5 \qquad H_5C_2OCOCH_2CO_2C_2H_5,$$

in beiden läſst sich in die Gruppe CH_2 vermittelst Natrium oder Natriumäthylat ein Wasserstoffatom durch genanntes Metall ersetzen.

---

[1]) Berl. Ber. 32, 1876, S. 3398. Die Konstitution der betreffenden Metallderivate ist noch etwas unsicher; siehe u. A. Claisens Vortrag in der Deutschen chemischen Gesellschaft, Dezember 1899.

Digitized by Google

Zu ähnlichem Resultat führt die Kombination von Wasserstoffentziehung und Sauerstoffeintreten in der Gruppierung:

$$HC{=}CH{-}CO,$$

welche ebenfalls die Möglichkeit des Metalleintritts in die Gruppe CH eröffnet, wie beim Glutakonsäureester[1]):

$$C_2H_5OCOCH_2CHCHCO_2C_2H_5.$$

Enthält die organische Verbindung eine Hydroxylgruppe, welche bekanntlich schon ohnehin dem Metalleintritt zugänglich ist, so wird letzterer durch Sauerstoff bis zum ausgeprägten Säurecharakter begünstigt, falls derselbe in unmittelbarer Nähe eintritt, wie es in der Carboxylgruppe:

$$O{=}C{-}O{-}H$$

der Fall ist. Mehr entfernt, hebt der Sauerstoff meistens etwa schon bestehenden Säurecharakter, wie es die Dissociationskonstanten von Essig-, Glycoll-, Glyoxal- und Oxalsäure zeigen:

H_3CCO_2H	HOH_2CCO_2H	$HOCCO_2H$	HO_2CCO_2H
$K = 0{,}000018$	0,000152	0,000474	0,1

β) Der Sauerstoff drückt den Basencharakter herab. Auch hier ist die Zahl der Beispiele eine so grofse, dafs wir uns auf die Stickstoffderivate, zumal die organischen, beschränken wollen. Beim Übergang in folgende Reihe:

$$NH_3 \quad NH_2OH \quad NO_2H \quad NO_3H$$

wird die ganze Stufe durchlaufen von starker Base, bei Ammoniak zu starker Säure, bei Salpetersäure unter Einflufs von austretendem Wasserstoff und eintretendem Sauerstoff.

In organischen Verbindungen drückt sich derselbe in dem verschiedenen Charakter der Amine und Amide aus, deren charakteristische Gruppen:

$$C{-}NH_2 \quad \text{und} \quad OC{-}NH_2$$

durch Sauerstoffeintritt in letzterem Fall differieren, indem bekanntlich nahezu ein Verschwinden des basischen Charakters stattfindet.

---

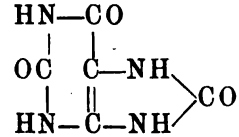
[1]) Henrich, Centralblatt 1899, II, 701.

Digitized by Google

Geht derselbe Einfluſs noch weiter, wie in den Gruppierungen:

OCNH und OCNHCO,

so ist die betreffende Wirkung noch stärker ausgeprägt und in beiden Fällen entstehen Säuren, Cyansäure im ersten Fall und Säuren, wie die Harnsäure:



im letzteren. Leider sind alle diese Betrachtungen qualitativer Art und stoſsen sogar auf öfters befremdende Gegensätze, wie z. B. der stärker ausgeprägte Säurecharakter der Ameisensäure, H_2CO_2, beim Vergleich mit Kohlensäure, H_2CO_3.

c) Einfluſs von Stickstoff.

α) Die Cyangruppe. Der negative Charakter des Stickstoffs zeigt sich am schärfsten in den Derivaten, welche Stickstoff als solchen (und nicht etwa an Wasserstoff oder Sauerstoff) also dreifach an Kohlenstoff gebunden, in der Cyangruppe:

N≡C—

enthält. Hat das betreffende Element, wie in der Amidogruppe (NH_2), Wasserstoff gebunden, dann ist dadurch der negative Einfluſs abgeschwächt und kaum erkennbar, sogar vielleicht umgekehrt. Hat dasselbe, wie in der Nitrogruppe (NO_2), Sauerstoff gebunden, so ist der negative Charakter zwar scharf ausgeprägt; unsicher aber ist dann, ob derselbe dem Sauerstoff oder dem Stickstoff zuzuschreiben ist. Wir heben also zunächst den Einfluſs der Cyangruppe hervor.

Im einfachsten Fall, an Wasserstoff gebunden, im Cyanwasserstoff:

N≡C—H,

zeigt derselbe sich schon, indem die durch Stickstoff veranlaſste Fähigkeit der Cyangruppe, negative Elektricität zu binden, die Bildung von positiven Wasserstoffionen, also Säurecharakter veranlaſst.

Digitized by Google

Nehmen wir dann einen weniger einfachen Fall und vergleichen wir die Cyansäure mit dem Wasser:

$$NCOH \qquad HOH,$$

so ist durch das Eintreten der Cyangruppe eine Änderung veranlaſst, wie durch das von Chlor z. B., welche ebenfalls das Wasser in eine schwache Säure, die unterchlorige, verwandelt.

Schreiten wir schlieſslich zu den Cyansubstitutionsprodukten des Methans:

$$NCCH_3 \qquad (NC)_2CH_2 \qquad (NC)_3CH,$$

so ist im ersten, im Acetonitril, Fähigkeit zur Salzbildung nicht vorhanden; in das zweite, Malonitril, treten bei Behandlung mit ammoniakalem Silbernitrat zwei Atome Silber ein; das dritte, das Cyanoform, ist bis jetzt unbekannt.

Am auffallendsten ist aber die Wirkung der Cyangruppe beim Eintritt in die Gruppierung:

$$OCCH_2CO,$$

welche ohnehin schon nach S. 112 zu Metalleintritt befähigt. Die Kombination:

$$OCCH(CN)CO$$

bringt schon einen derart ausgesprochenen Säurecharakter mit sich, daſs z. B. der Cyanmalonsäureäthyläther:

$$CO_2C_2H_5CHCNCO_2C_2H_5$$

die Kohlensäure aus deren Salzen vertreibt [1]). Entsprechend verhält sich auch der Dicyanessigäther:

$$CH(CN)_2CO_2C_2H_5$$

als Säure, dessen Salze sich aus Wasser umkrystallisiren lassen [2]).

Eine entsprechende Kombination vom negativen Sauerstoff- und Stickstoffeinfluſs bietet auch die schon oben erwähnte Nitrogruppe:

$$NO_2,$$

was sich z. B. in der ziemlich ausgeprägten Säurenatur der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, kund giebt, beim Vergleich mit Phenol.

[1]) Berl. Ber. 15, 2244. — [2]) Haller, Compt. rend. 111, 53.

Digitized by Google

Auch die Dissociationskonstanten der Nitrobenzoësäuren weisen auf dasselbe hin [1]):

Benzoësäure	o-Nitro	m-Nitro	p-Nitro
0,00006	0,00616	0,000345	0,000396

β) Die Übertragung des negativen Charakters und die Valenz. Während die mehrvalenten Elemente ziemlich ungeeignet erscheinen, als Ionen aufzutreten, was mit der grofsen daran gebundenen elektrischen Ladung im Zusammenhang stehen dürfte, sind gerade diese mehratomigen Elemente, vielleicht eben deshalb, besonders fähig, ihren negativen Charakter zu übertragen. Am besten geht dies hervor aus einer Vergleichung von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff.

Nach S. 84 ist der negative Charakter beim Chlor am schärfsten ausgeprägt, weniger beim Sauerstoff, am wenigsten beim Stickstoff. Vergleichen wir nun aber deren resp. Einflüsse beim Eintreten in eine Verbindung, so kehrt sich die Reihenfolge um und Stickstoff prägt der betreffenden Gruppe einen stärker negativen Charakter auf als Sauerstoff, während Chlor dabei wiederum zurücksteht.

Qualitativ zeigt sich dies z. B. darin, dafs Chlor den Kohlenstoff nicht zur Metallbildung befähigt, wie der völlig neutrale Charakter des Chloroforms, $HCCl_3$, beweist, während der Stickstoff im Cyanwasserstoff, HCN, Bildung des Säurecharakters veranlafst hat; der Sauerstoff schliefslich thut dasselbe, aber in viel geringerem Grade, in Verbindungen des Typus:

$$XCOCH_2COX,$$

wie im malonsauren Äthyl (S. 112). Nachträglich werden sich noch einige entsprechende Fälle hierbei anschliefsen.

B. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einfluſs bestimmter Elemente und Gruppen.

Neben den im vorhergehenden zusammengestellten Einflüssen des Auftretens bestimmter Elemente, welche sich unter einheit-

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 419.

Digitized by Google

lichen Gesichtspunkt bringen liefsen, indem es sich um die übertragene Fähigkeit zur Ionenbildung handelte, sind noch andere Erscheinungen, die mit auffallender Regelmäfsigkeit auftreten, zu berücksichtigen. Die ersteren zeigten sich wesentlich in Verschiebungen der Lage des chemischen Gleichgewichts, indem z. B. Säurecharakter vermindert oder vermehrt wurde und sich so die Dissociationskonstante entsprechend änderte. Die nunmehr vorliegenden Erscheinungen zeigen sich in Zunahme der Geschwindigkeit oder, wie es auch wohl genannt wird, Lockerung der Bindung. Zum Teil möge dieser Einfluſs wiederum auf Fähigkeit zur Ionenbildung zurückzuführen sein, und es wird sich im nachfolgenden z. B. zeigen, daſs der Eintritt negativer Gruppen regelmäfsig eine Lockerung der Kohlenstoffbildung veranlaſst und daſs auch hier die Wirkung des Stickstoffs derjenigen des Sauerstoffs, und diese wiederum derjenigen des Chlors überlegen ist. Jedoch werden sich auch Einflüsse zeigen, die unter diesen Gesichtspunkt nicht zu bringen sind, sondern mehr auf sterische Verhältnisse hinweisen.

1. Reaktionsbeschleunigung, welche der Ionenspaltung vorangeht.

a) Einfluſs von Sauerstoff.

In den organischen Verbindungen veranlaſst der Sauerstoff ganz allgemein eine Reaktionsbeschleunigung und lockert speciell die S. 88 betonte Trägheit der Kohlenstoffbindung. Auf den verschiedensten Gebieten findet sich dies bestätigt, und nur das wichtigste daraus sei hier hervorgehoben.

Allmählich beschleunigter Oxydationsgang. Sehr auffällig, und nicht nur bei Kohlenstoffverbindungen allein vorhanden, ist das allmählich leichtere Eintreten von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff, nachdem schon teilweise Oxydation stattfand.

Bei den organischen Verbindungen zeigt sich diese allmähliche Erleichterung der Oxydation durch Sauerstoffeintritt in einfachster Form in den Sauerstoffderivaten des Methans:

$$CH_4 \quad H_3COH \quad H_2CO \quad H_2CO_2 \quad CO_2,$$

welche der Reihe nach sich leichter oxydieren, was speciell auf-

Digitized by Google

fällt, falls daneben die allmählich schwierigere Chlorierung der Chlorsubstitutionsprodukte:

$$CH_4 \quad CH_3Cl \quad CH_2Cl_2 \quad CHCl_3 \quad CCl_4$$

gestellt wird. Methan oxydiert sich bekanntlich äufserst schwierig; es wird z. B. nicht einmal von Chromsäure bei Anwesenheit von Schwefelsäure angegriffen, was bei Methylalkohol schon der Fall ist; Methylenoxyd (Formaldehyd oder Formalin) oxydiert sich schon an der Luft, womit wohl Sauerstoffaktivierung und dadurch antiseptische Wirkung zusammenhängt, reduziert übrigens auch Silberoxyd; Ameisensäure schliefslich geht in dieser Hinsicht noch einen Schritt weiter und vermag auch Quecksilberoxyd zu reduzieren. Beim Chlorieren dagegen ändert sich Methan leicht, schwerer aber schon Chlormethyl, am schwersten Chloroform.

Diese specifischen Differenzen finden sich dann allgemein in den resp. Verbindungen des Typus:

$$C_nH_{2n+2} \quad C_nH_{2n+1}OH \quad C_nH_{2n+1}COH$$

wieder, wovon ersterer sich dem Methan anschliefst und durch die Unfähigkeit, in Reaktion zu treten, resp. oxydiert zu werden, den Namen Paraffin erhielt. Im zweiten Fall, bei Anwesenheit der Hydroxylgruppe, tritt der Alkoholcharakter auf und damit, wie beim Methylalkohol, die Fähigkeit, von Chromschwefelsäure oxydiert zu werden, was sogar eine geeignete Methode zur Bildung der höheren Oxydationsprodukte, Aldehyde und Säuren, ist. Tritt schliefslich die Aldehydgruppe auf, dann zeigt sich als neues Charakteristikum die Fähigkeit zur Silberoxydreduktion und Bildung eines Silberspiegels mit ammoniakalischer Silberoxydlösung.

Eine weitere Erscheinung hängt hiermit zusammen und zwar die, dafs Oxydation in komplizierten Derivaten gerade an der höchst oxydierten Stelle stattfindet, falls dort der Kohlenstoff noch Wasserstoff trägt. Ist nur ein einziges Kohlenstoffatom oxydiert, wie in Alkohol und Aldehyd:

$$H_3CCH_2OH \quad \text{und} \quad H_3CCOH,$$

so tritt eben dort neuer Sauerstoff zu und es entstehen resp. Aldehyd und Essigsäure:

$$H_3CCOH \quad \text{und} \quad H_3CCO_2H,$$

Digitized by Google

statt etwa Glycoll und Oxaldehyd:

$$H_3COHCH_2OH \quad \text{und} \quad H_2COHCOH.$$

Sind mehrere oxydiert, wie im Aldol:

$$H_3CHCOHCH_2COH,$$

so tritt neuer Sauerstoff an der höchstoxydierten Stelle ein und es entsteht Oxybuttersäure:

$$H_3CHCOHCH_2COH$$

und nicht z. B. das Ketonaldehyd:

$$H_3CCOCH_2COH.$$

Es sei hinzugefügt, dafs auf anorganischem Gebiet sich etwas ähnliches zeigt, das sich aber, dem einfacheren Charakter der dortigen Verbindungen und der Unsicherheit deren Konstitution entsprechend, nicht soweit ins Detail verfolgen läfst. Als Beispiel nehmen wir die ungemeine Schwierigkeit, mit der sich Ammoniak, NH_3, oxydiert, gegenüber der ungemeinen Oxydationsfähigkeit des Oxyammoniaks oder Hydroxylamins, NH_3O, wodurch letzteres den Charakter eines Reduktionsmittels bekommt.

Kohlenstoff an andere Elemente gebunden. Während es sich im obigen um die Bindung von Kohlenstoff an Wasserstoff handelte, sei nunmehr dessen Bindung an andere Elemente berücksichtigt und die verschiedenen dann möglichen Reaktionen. Tabellarisch gestaltet sich das am einfachsten:

	OCCl	OCOH	$OCNH_2$	CCl	COH	CNH_2
HCl		−	−		+	−
H_2O	+		+	−		−
H_3N	+	+		+	−	
$HOCH_3$	+	+	−	−	−	−
HCO_2H	+	−	−	−	+	+

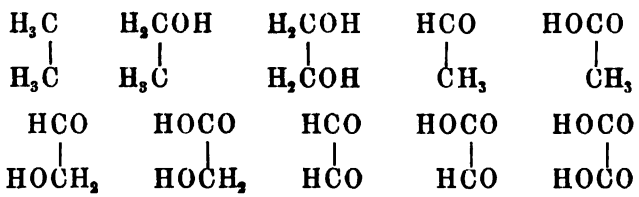
Es sind in dieser Tabelle eine sehr grofse Zahl von möglichen Reaktionen vorgeführt, welche sich auf die sechs oben angedeuteten Körpergruppen beziehen. Von diesen sechs haben drei resp. Cl, OH und NH_2 an oxydierten Kohlenstoff gebunden, also die Säurechloride, die Säuren und die Amide, wie z. B. Acetylchlorid, Essigsäure und Acetamid. Die drei anderen enthalten dieselben Gruppen an nicht oxydierten Kohlenstoff gebun-

Digitized by Google

den, also die Chloralkyle, die Alkohole und die Amine. Auffällig ist nun, dafs entsprechende Verwandlungen unter Einfluſs von resp. HCl, H_2O, H_3N, $HOCH_3$ und HOCOH, beide letzteren als Typus von Alkohol und Säure, am oxydierten Kohlenstoff leichter und schneller stattfinden als am nicht oxydierten, was sich an der Mehrzahl der positiven Zeichen kund giebt und sich speciell ausdrückt in der grofsen Reaktionsfähigkeit der Säurechloride im Vergleich zu den Alkylchloriden.

Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff. Dafs auch die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff durch Anwesenheit des Sauerstoffs gelockert wird, entspricht einer der allgemeinsten Erscheinungen auf organischem Gebiet und drückt sich zumal darin aus, dafs sämtliche Kohlenstoffketten bei der Verbrennung unter Sauerstoffaufnahme zu unverketteten Kohlenstoffatomen in der Kohlensäure werden. Daneben stehen gewisse Regeln bezüglich Sprengung von Kohlenstoffketten, wovon einige vorgeführt seien.

Im einfachsten Fall, bei Anwesenheit von nur zwei Kohlenstoffatomen, steigt die Fähigkeit zur Abspaltung mit der Sauerstoffmenge, wie bei Betrachtung folgender Oxydationsstufen sich zeigt:



Das letzte Glied, die Oxalsäure, ist bekanntlich verhältnismäfsig leicht zersetzbar und spaltet sich leicht bei Oxydation und auch beim Erhitzen, allein oder mit Schwefelsäure, in Kohlen- und Ameisensäure resp. Kohlenoxyd; das siebente Glied, Glykolsäure, zerfällt ebenfalls beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Bildung von resp. Formaldehyd und Kohlenoxyd. Die vorangehende Essigsäure braucht zur Spaltung unter Methanbildung schon starkes Erhitzen mit überschüssigem Alkali. Die vorangehenden Körper zeigen dagegen die gröfste Hartnäckigkeit in der Kohlenstoffbindung.

Digitized by Google

In komplizierteren Derivaten findet man die Folgen des eben beschriebenen Verhaltens z. B. in der bekannten Popoff'schen Regel wieder, wonach Ketone:

$$C_nH_mCOC_pH_q$$

bei Oxydation gerade am oxydierten Kohlenstoff gesprengt werden und also Dipropylketon:

$$C_3H_7COC_3H_7$$

zu Propion- und Buttersäure wird, statt z. B. zu Essig- und Valeriansäure.

Eine noch weiter gehende Spaltbarkeit tritt auf bei Anwesenheit von zwei oxydierten Kohlenstoffatomen an einem dritten, wie in Acetessigsäure:

$$H_3CCOCH_2CO_2H,$$

die schon unter Aufnahme von Wasser in 2 Mol. Essigsäure zerfällt, während die zweibasischen Säuren mit den beiden Carboxylgruppen am selben Kohlenstoff, wie die Malonsäure:

$$H_2C(CO_2H)_2$$

beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen.

Sind drei am selben Kohlenstoff gebundene Kohlenstoffatome oxydiert, so tritt noch leichter Zerfall ein und die Säure:

$$HC(CO_2H)_3$$

ist nur als Äthyläther, erhalten aus natriummalon- und chlorkohlensaurem Äther, bekannt, welcher beim Verseifen zu Malonsäure führt.

b) Einfluſs von Chlor und Stickstoff.

Die Lockerung der Bindungen, allgemeiner die Reaktionsbeschleunigung, welche Sauerstoff veranlaſst, und welche vielleicht mit dem Aufprägen des negativen Charakters und dadurch eingeleiteter Ionenspaltung zusammenhängt, ist auch beim Eintreten von Chlor und Stickstoff bemerkbar. Wie sich früher zeigte, daſs Chlor, wiewohl an und für sich stärker negativ, weniger befähigt ist als Sauerstoff, diesen Charakter zu übertragen, so zeigt sich dasselbe auch hier, während beim Stickstoff die Sachlage in beiden Hinsichten umgekehrt ist.

Digitized by Google

Beschränken wir uns auf die Lockerung der Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff, so wird dieselbe von Chlor veranlafst, und zeigt sich bei den Krafft'schen Perchlorierungsversuchen an gesättigten Kohlenwasserstoffen; wiederholt mit Chlorjod erhitzt, wird hierin schliefslich sämtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt, aber gleichzeitig tritt Neigung zum Zerfall ein und das z. B. anfangs aus Propan entstehende C_3Cl_8 spaltet sich nachher in C_2Cl_6 und CCl_4, während schliefslich auch C_2Cl_6 nur CCl_4 liefert. Beim Butan ist sogar das perchlorierte C_4Cl_{10} nicht aufgefunden und auch Toluol bricht, nach Bildung von $C_6HCl_4CCl_3$ in C_6Cl_6 und CCl_4 auf. In Vereinigung mit Sauerstoff tritt die lockernde Wirkung des Chlors bei Körpern mit der Gruppe CCl_3CO, z. B. beim Chloral, CCl_3COH, auf, welche von Alkali unter Chloroformbildung gespalten werden.

Bei Bindung an Stickstoff ist die Tendenz zum Zerfall noch stärker ausgesprochen und zeigt sich zumal bei Anwesenheit der Cyangruppe, indem z. B. Acetonitril, $NCCH_3$, durch Natrium, Cyan, NCCN, durch Basen und Cyanameisensäure, $NCCO_2H$, schon spontan zerfällt. Ähnliches bewirkt dann die Nitrogruppe und führt z. B. zur Nichtexistenz von Nitroessigsäure, $O_2NCH_2CO_2H$, welche bei Verseifung deren Äthyläther in Nitromethan und Kohlensäure zerfällt, während die Knallsäure, O_2NCH_2CN, durch Salzsäure sich unter Bildung von Ameisensäure spaltet.

2. Sterische Einflüsse.

a) Einfluſs von Wasserstoff bei der Etherifikation.

Die bisher vorgeführten beschleunigenden Einflüsse machten sich wesentlich dort geltend, wo es sich um Bindung vom Kohlenstoff handelte, sei es an andere Elemente, sei es an Kohlenstoff selbst. Der nunmehr zu betrachtende Einfluſs von Wasserstoff macht sich speciell bei der Bildung der zusammengesetzten Äther geltend, wobei nach dem Schema:

$$H_3CCO_2H + HOC_2H_5 = H_2O + H_3CO_2C_2H_5$$

allgemein $$XCOH + HOCY = H_2O + XCOCY$$

der an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden bleibt, sei es an ein anderes Atom, während die grofse Abände-

Digitized by Google

rung nunmehr der Sauerstoffbindung zufällt. Auf diese Umwandlung übt die Anwesenheit von Wasserstoff, resp. die Abwesenheit anderer Gruppen an dessen Stelle einen höchst merkwürdigen beschleunigenden Einfluſs aus, der sich bis ins Detail verfolgen läſst, weil hier auch in einzelnen Fällen die Geschwindigkeit unter vergleichbaren Umständen gemessen und durch die Geschwindigkeitskonstante (Teil I, S. 185) zum Ausdruck gebracht ist.

Menschutkin wies zuerst auf diese Eigentümlichkeit hin und die folgende Tabelle enthält die sogen. Anfangsgeschwindigkeiten bei Esterbildung verschiedener Alkohole mit Essigsäure, d. i. die prozentisch in Ester verwandelte Menge beim Erhitzen gleicher Äquivalente während einer Stunde bei 144°:

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$HOCH_3$	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$HOCH_2X$ . . .	39	40	47	47	—	—	—	—	—	—
HOCHXY . . .	—	—	—	15	15	22	27	—	—	—
HOCXYZ . . .	—	—	—	—	—	—	0	1	2	1

Die Tabelle enthält die bei Methylalkohol beobachtete höchste Anfangsgeschwindigkeit 56; für die primären Alkohole liegen die Zahlen zwischen 39 und 47, während sie bei den tertiären auf 0 bis 2 sinken. Dann aber sind die Zahlen angeordnet nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche an den zweiten Kohlenstoff gebunden sind und von links nach rechts sich anhäufen. So z. B. steht unter 3 neben $HOCH_2X$ die Zahl 47, welche sich auf H_3CCH_2OH beziebt, unter 2 das Mittel für die Alkohole XCH_2CH_2OH u. s. w.

Drei Thatsachen sind hervorzuheben und zwar erstens, daſs der an hydroxyltragenden Kohlenstoff gebundene Wasserstoff beschleunigend wirkt, zweitens, daſs auch der entfernt gebundene Wasserstoff ähnlichen Einfluſs ausübt, drittens, daſs letzterer Einfluſs geringer ist als ersterer und z. B. drei entfernt gebundene den Wert 39 für $HOCH_2X$ auf 47 erhöhen, während ein direkt gebundener denselben auf 56 bringt.

Eine entsprechend eingerichtete Tabelle zeigt einen ganz ähnlichen Einfluſs bei Säuren, falls dieselben mit einem bestimmten Alkohol, Äthylalkohol, erhitzt werden:

Digitized by Google

	0	1	2	3
$HC(=O)OH$	62	—	—	—
$XC(=O)OH$	6	25	35	46

Eine zweite Untersuchungsreihe vom selben Autor[1]) bezog sich auf einen einfacheren Esterifikationsgang. Derselbe ist in obigem Fall ziemlich verwickelt, da grofse Konzentrationen vorliegen und der Esterbildung durch das allmählich auftretende Wasser entgegengewirkt wird. Beiden störenden Einflüssen ist Menschutkin beim Vergleich der Ätherifikationsgeschwindigkeit von Alkoholen entgangen, indem er einerseits, statt Essigsäure, Essigsäureanhydrid benutzte und so der Wasserbildung und dadurch veranlafsten Verseifung vorbeugte, andererseits die Konzentration durch Benutzung von Aceton als Lösungsmittel verminderte. Unter diesen Umständen zeigte sich denn auch der normale bimolekulare Gang (Heft I, S. 187) nach Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2,$$

worin C_1 und C_2 die resp. Konzentrationen von Alkohol und Essigsäureanhydrid, k die Geschwindigkeitskonstante, deren Wert bei 100° folgender war, indem der höchste Wert für Methylalkohol auf 100 umgerechnet wurde:

		Quotient	$\frac{47.9}{(1{,}04)^{n-2}}$
I. Methylalkohol (CH_3OH)	100		
II. Primäre normale Alkohole (XCH_2OH)			
Äthylalkohol	47,9		47,9
Propylalkohol	45,6	1,05	46,1
Butylalkohol	44,1	1,04	44,3
Heptylalkohol	37,3	$(1{,}06)^3$	39,4
Oktylalkohol	35,8	1,04	37,9
$C_{14}H_{30}O$	27,6	$(1{,}04)^6$	29,9
$C_{16}H_{34}O$	25,5	$(1{,}04)^2$	27,7
$C_{18}H_{38}O$	23.2	$(1{,}05)^2$	25,6
$C_{30}H_{62}O$[2])	16,5	$(1{,}03)^{12}$	16

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, 1, 610; siehe auch Esterbildung mit Säurechloriden, Bruner und Tolloczko, Acad. de Cracovie, 1899, 474. — [2]) Dafs der berechnete Wert hier etwas klein ausfällt, hängt vielleicht mit

Digitized by Google

II. b) Isobutylalkohol	38,1
III. Sekundäre Alkohole (XYCHOH)	
Dimethylkarbinol	14,1
Methyläthylkarbinol	11,6
Methylhexylkarbinol	8,7
IV. Tertiäre Alkohole (XYZCOH)	
Trimethylkarbinol	0,8

In diesen Zahlen spricht sich der früher betonte Wasserstoffeinfluſs noch schärfer aus als in den früher erwähnten sogen. Anfangsgeschwindigkeiten und das frühere Verhältnis zwischen Methyl- und Äthylalkohol z. B. ist von 56:47 = 1,2 auf 100:48 = 2 gewachsen. Während also die Differenz zwischen Methylalkohol, den primären, sekundären und tertiären Alkoholen sich zugespitzt hat, tritt jetzt auch eine einfache Beziehung in der homologen Reihe primärer normaler Alkohole zu Tage, indem mit Entfernung der wasserstoffreichen Methylgruppe die Geschwindigkeit regelmäſsig abnimmt und zwar um 4 Proz. für jede zwischengeschobene Methylengruppe. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Natur der einwirkenden Körper, sondern auch von der Zahl des Zusammentreffens derselben abhängt, und so wird in obigen Zahlen auch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole mit hineinkommen. Auffallend ist, daſs dieselbe in anderen homologen Reihen sich ähnlich ändert, wie z. B. aus den Ionenwanderungsgeschwindigkeiten der Fettsäuren hervorgeht[1]):

	Wanderungsgeschw.	Quotient
Essigsäure	43,1	
		1,1
Propionsäure	39	
		1,1
Buttersäure	35,5	
		1,06
Valeriansäure	33,5	
		1,05
Capronsäure	32,1	

Berücksichtigung dieses Einflusses führt vielleicht sämtliche primäre Alkohole auf eine selbe Ätherifikationsgeschwindigkeit zurück.

---

dem groſsen Molekularvolum des $C_{30}H_{62}O$ zusammen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

[1]) Ostwald, Zeitschrift f. physik. Chemie 2, 849.

Digitized by Google

Die Verseifungsgeschwindigkeit. Berücksichtigen wir nunmehr den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Ätherifikation (k_1) und der Verseifung (k_2) mit der Gleichgewichtskonstante der Esterbildung K (Heft I, S. 199), also die Beziehung:

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Dieselbe geht unmittelbar hervor aus der Bildungsgeschwindigkeit des Esters:

$$\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_1\, C_{alkohol}\, C_{säure},$$

dessen Verseifungsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\, C_{ester}\, C_{wasser}$$

und der Bedingung, wonach im Gleichgewicht beide Geschwindigkeiten gleich sind, also:

$$k_1\, C_{alkohol}\, C_{säure} = k_2\, C_{ester}\, C_{wasser},$$

oder:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{ester}\, C_{wasser}}{C_{alkohol}\, C_{säure}} = K.$$

Ziehen wir jetzt die S. 107 hervorgehobene Thatsache in Betracht, dafs die Grenze der Ätherifikation, also K, sich nicht sehr wesentlich ändert, falls man von Methylalkohol zu den primären und sekundären Alkoholen geht, und erst bei den tertiären Alkoholen bedeutend sinkt, was auch durch nachstehende Zahlen belegt sei, welche sich auf die oben angeführten Alkohole beziehen (Grenze beim Erhitzen mit Essigsäure bei 153 bis 154°):

Methyl-,	Äthyl-,	Octyl-,	Isobutyl-.	Isopropylalkohol
70	67	72	67	61

Dimethylallylcarbinol	Phenol
7	9

Es würde hieraus hervorgehen, dafs bei den nicht-tertiären Alkoholen zwischen Ätherifikations- und Verseifungsgeschwindigkeit im grofsen ganzen Parallelismus vorliegen mufs, falls dieselben, immerhin unter gleichen Umständen, in verdünnter Lösung bestimmt werden.

Digitized by Google

Das Versuchsmaterial genügt den betonten Anforderungen nicht und die Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten (k_2) sind bis dahin nur bestimmt für andere, nicht direkt vergleichbare Umstände.

Wir führen dennoch die Resultate vor, um einige sich hier anschlieſsende Bemerkungen beifügen zu können.

Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde bestimmt in verdünnter Lösung, bei Anwesenheit von Basen oder Säuren. Von der specifischen Natur der Base ist die Geschwindigkeit nur insoweit abhängig, daſs sie mit der Konzentration der anzunehmenden Hydroxylionen proportional ist, und also bei starken Basen in genügender Verdünnung, wobei die elektrolytische Spaltung eine ziemlich vollständige ist, einfach der Konzentration der Base proportional ist, unabhängig von deren Natur. Ebenso ist bei den Säuren die Konzentration der Wasserstoffionen maſsgebend und besteht also auch hier, bei den starken, genügend verdünnten Säuren, einfache Proportionalität mit deren Konzentration.

Setzen wir für Verseifung durch Basen die Gleichung an:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\,C_{ester}\;C_{base},$$

so wird für die starken Basen die Konstante k_2 von deren Natur unabhängig und es ergiebt sich [1]) z. B. für Äthylacetat bei 9,4°:

	Natron	Kali	Kalk	Strontian	Baryth	Lithion
k_2	2,37	2,3	2,28	2,2	2,14	2,21

wobei die normale Konzentration als Einheit gewählt ist.

Entsprechend wird für Säuren, falls wir die Gleichung ansetzen:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\,C_{ester}\;C_{säure}$$

der Wert von k_2 bei genügend starken und verdünnten Säuren von der specifischen Natur dieser Säure unabhängig [2]) (bei 25°):

Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Salpetersäure
0,0069	0,0062	0,0066	0,0063

Chlorsäure	Methylsulfonsäure
0,0065	0,0068

[1]) Reicher, Ann. d. Chemie und Pharm. 228, 275; Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 35, 112; Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 110; Bugarsky, ibid. 8, 418. — [2]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 28, 449.

Digitized by Google

Vergleichen wir nunmehr den Einfluſs des Esters, so stellt derselbe sich, je nachdem mit Base oder Säure verseift wird, als grundverschieden heraus.

Bei Verseifung mit Basen zeigt sich eine Geschwindigkeitsbeziehung, die entfernt an die bei der Esterifikationsgeschwindigkeit erinnert, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, worin für Methylacetat die Bildungsgeschwindigkeit 100 genommen ist:

	Verseifung (NaOH) 9,4°	Esterbildung
Methylacetat	3,49	100
Äthylacetat	2,31	47,9
Propylacetat	1,92	45,6
Isobutylacetat	1,62	38,1

Ganz anders dagegen bei Verseifung durch Säuren. Die Natur des Alkohols hat dann einen sehr untergeordneten Einfluſs [1]) und für die Essigsäureäther wurden mit normaler Salzsäure bei 40° folgende Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet:

Methylacetat	Äthylacetat	Propylacetat	i-Butylacetat	i-Amylacetat
0,0126	0,0131	0,0129	0,0129	0,0124

Phenylacetat	Triacetin
0,0076	0,006

Dagegen hat jetzt die Säure einen tiefgehenden Einfluſs, wie beim Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten der folgenden Äthyläther sich zeigt:

Äthylformiat	Äthylacetat	Äthylchloracetat	Äthylbichloracetat
0,253	0,0131	0,0076	0,0122

Äthyltrichloracetat	Äthylpropionat	Äthylbutyrat	Äthylisobutyrat
0,2	0,014	0,008	0,0078

Äthylvalerianat	Äthylbenzoat.
0,00276	0,00007

Daſs dieser Einfluſs der Säure sich bei Verseifung mit Basen viel weniger geltend macht, zeigen schlieſslich die von Reicher bestimmten Geschwindigkeiten mit Natron bei 14,4°:

---

[1]) Loewenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie, 15, 395; de Hemptinne, ibid. 13, 516. In Einklang hiermit zeigt sich auch der Temperatureinfluſs bei Verseifung der verschiedenen Essigsäureäther durch Salzsäure gleich, nicht aber bei derjenigen der Ester verschiedener Säuren. Price, Kongl. Svenska Akad. 1899, 930.

Digitized by Google

Äthylacetat	Äthylpropionat	Äthylbutyrat	Äthylisobutyrat
3,2	2,82	1,7	1,73

Äthylisovalerianat	Äthylbenzoat
0,61	0,83

welche Differenzen noch wesentlich von der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Ester (S. 125) herrühren dürften.

Sämtliches Material führt zur Vermutung, dafs bei Verseifung durch Alkali der Angriff im Estermolekul:

$$ZOA$$

zwischen Alkoholradikal und Sauerstoff stattfindet. Bei Annahme, dafs hier wesentlich das negative Hydroxylion wirkt, wäre der Vorgang:

$$ZOA + (\bar{H}O) = (\bar{Z}O) + HOA,$$

also das Hydroxyl bindet sich an Alkoholradikal (A) und die negative Ladung des Hydroxyls wird dem Säureion (ZO) übertragen.

Bei Verseifung durch Säuren würde der Angriff zwischen Säureradikal und Sauerstoff stattfinden. Unter Annahme, dafs hier wesentlich das positive Wasserstoffion wirkt, wäre der Vorgang:

$$ZOA + (\dot{H}) = (\dot{Z}) + HOA,$$

also das Wasserstoffion bindet sich an OA und überträgt seine Ladung dem hypothetischen Rest Z, welcher sich dann mit Wasser unter Neubildung des Wasserstoffions zurückverwandelt:

$$(\dot{Z}) + H_2O = ZOH + (\dot{H}).$$

b) Anderweitige sterische Einflüsse[1]).

Bei Behandlung von Geschwindigkeitsproblemen können zwei verschiedene Gesichtspunkte ins Auge gefafst werden. Einerseits lassen sich die notwendigen Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Geschwindigkeit und zwischen ersterem und Temperatur in den Vordergrund stellen. Die praktische Durchführung gestaltet sich dann zwar verwickelt und weitläufig; demgegenüber steht aber die Sicherheit der Grundlage, welche die Prüfung einer ver-

[1]) Scholtz, Einfluſs der Raumerfüllung der Atomgruppen. Sammlung von Ahrens, 1899.

Digitized by Google

muteten Beziehung zur Konstitution erleichtert. Andererseits lassen sich einfach an möglichst vielen Reaktionen Geschwindigkeiten roh ermitteln, wobei der Umfang des Überblickes die Sicherheit der Grundlage ersetzen mufs. Das verbindende Glied zwischen beiden Hauptmomenten bildet die Verwirklichung der Umstände, unter denen die in Rede stehende Reaktion dem zeitlichen Verlauf nach normal vor sich geht und deren Geschwindigkeit sich also scharf durch eine Geschwindigkeitskonstante ergeben läfst.

Bei dem zur Zeit vorliegenden Thatsachenmaterial ist nur möglich, einige allgemeine Ergebnisse hervorzuheben, und dieselben auf eine plausible Ursache zurückzuführen [1]). So wurde auf dem Gebiet der Reaktionsgeschwindigkeit zunächst der beschleunigende Einfluſs des Sauerstoffs hervorgehoben, falls es sich um Kohlenstoffbindungen handelt, und als deren mögliche Ursache die Lockerung durch anfangende Bildung von negativen Ionen hingestellt.

Als zweites Ergebnis von auffallender Tragweite zeigte sich, daſs bei Umwandlungen, wobei nicht speciell Kohlenstoffbindung eine Rolle spielt, Anwesenheit von Wasserstoff beschleunigend wirkt. Daſs hierbei kaum an Lockerung durch anfangende Bildung von positiven Ionen zu denken ist, wird von der Stabilität der gesättigten Kohlenwasserstoffe dargethan und so wird wohl mit Recht von verschiedenen Seiten ein anderes Moment hervorgehoben, welches in das kleine Volum oder in die geringe Masse des Wasserstoffs verlegt wird. Wiewohl die jetzt zu erörternden Thatsachen sich hierdurch den obigen anschlieſsen, gingen doch diese Überlegungen der sogenannten sterischen Verhältnisse aus einer ganz anderen Untersuchungsweise hervor, die wir also zunächst vorführen.

Schon in Heft II, S. 114 haben wir als Ausläufer der Stereochemie, die besonders von Wislicenus entwickelt wurden, Erklärungen von z. B. der Anhydridbildung bei Maleinsäure:

[1]) Erst nach Schluſs der Korrektur kommen mir die Ausführungen von Michael (Journ. f. prakt. Chemie (2) 37, 473) in die Hände.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} HCCO_2H \\ \| \\ HCCO_2H \end{matrix}$$

hervorgehoben. Dieselbe erfolge dadurch leicht, dafs die Carboxylgruppen einander nahe liegen, was in der zur Anhydridbildung unfähigen Fumarsäure:

$$\begin{matrix} HCCO_2H \\ \| \\ HO_2CCH \end{matrix}$$

nicht der Fall ist.

Daran knüpft sich dann z. B. die Thatsache, dafs, falls in Maleinsäure der Wasserstoff durch gröfsere Gruppen ersetzt wird und die dadurch erfolgte Raumerfüllung die Carboxylgruppen noch mehr zusammendrängt, Anhydridbildung so leicht erfolgt, dafs z. B. die Pyrocinchonsäure:

$$\begin{matrix} H_3CCCO_2H \\ \| \\ H_3CCCO_2H \end{matrix}$$

nur als Anhydrid:

$$\begin{matrix} H_3CCCO \\ \| \quad >O \\ H_3CCCO \end{matrix}$$

existiert, also dies Anhydrid nicht mehr von Wasser angegriffen wird.

Derartige Reaktionshemmungen durch Ersatz von Wasserstoff, was also auf Beschleunigung durch Wasserstoffanwesenheit hinausläuft, wurden nun auf dem Gebiet der Ätherifikation in ganz auffallender Weise von Viktor Meyer[1]) aufgefunden.

Zunächst zeigte sich, dafs, falls in der Benzoesäure die beiden neben der Carboxylgruppe befindlichen Wasserstoffatome ersetzt sind, die Esterbildung beim Eintragen in überschüssigen, mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol fast ausbleibt. Wird die Carboxylgruppe in 1 verlegt, so geben z. B. bei der erwähnten Behandlung:

2.4	$C_6H_3Br_2CO_2H$	95 Proz.	Ester,
2.6	$C_6H_3Br_2CO_2H$	0 „	„
3.4.5	$C_6H_2Br_3CO_2H$	96 „	„
2.4.6	$C_6H_2Br_3CO_2H$	4 „	„

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 149.

Digitized by Google

Es zeigte sich dann, daſs die Masse der in Orthostellung befindlichen Radikalen einen Einfluſs hat und die besonders schweren (Cl = 35,5; NO_2 = 46; Br = 8; J = 127) die Etherifikation auch in der Siedehitze hemmen, während die anderen (CH_3 = 15; OH = 17; F = 19) dies nur bei gewöhnlicher Temperatur thun. Dies schlieſst sich also dem Befund Menschutkins bezüglich Anfangsgeschwindigkeiten bei Etherifikation verschiedener Säuren (S. 124) ganz an, indem dieselben z. B. folgende Werte für die Methylsubstitute der Essigsäure haben:

H_3CCO_2H	46
$H_3CCH_2CO_2H$	41
$(H_3C)_2CHCO_2H$	29
$(H_3C)_3CCO_2H$	8

während sich bei den Alkoholen nach S. 123 ähnliches zeigt.

Da im allgemeinen bei den Säuren die Ätherifikationsgrenze sich mit der Zusammensetzung wenig ändert, zeigen auch die Ester der diorthosubstituierten Säuren eine sehr kleine Verseifungsgeschwindigkeit.

Indem hiermit die auffällige Thatsache in groſsen Zügen festgestellt war, verfolgte Goldschmidt[1]) den Einfluſs der Orthosubstitution durch Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten. Bei genügender Verdünnung in Äthylalkohol gelöst, verwandeln sich die Säuren, unter Einfluſs von Salzsäure, mit einer Geschwindigkeit, welche deren Menge und derjenigen der Salzsäure proportional ist, was dann zu einem einfachen, monomolekularen Reaktionsgang führt, da sich die Salzsäuremenge während des Versuches nicht ändert.

Äusserst scharf zeigt sich nun der Einfluſs der Orthosubstituenten auf die Geschwindigkeitskonstante, auch schon, wenn nur einer der in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome ersetzt ist:

Benzoësäure 0,0428	Phenylessigsäure 3,33		
	ortho	meta	para
Methylbenzoesäure	0,0111	0,047	0,024
Oxybenzoesäure	0,0021	—	—
Nitrobenzoesäure	0,0028	0,0296	0,0261
Brombenzoesäure	0,0203	0,0553	0,045

[1]) Berl. Ber. 20, 3218.

Digitized by Google

Die sehr grofse Geschwindigkeit 3,33 bei der Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CO_2H$, in der am carboxyltragenden Kohlenstoff noch zwei Wasserstoffatome haften, ist bei Benzoesäure, wo dieselben fehlen, auf etwa 1 Proz., 0,0428, gesunken. Wird dann darin der am nebenliegenden in Orthostellung befindliche Wasserstoff ersetzt, so sinkt der Wert nochmals, ohne dafs jetzt aber die Masse der betreffenden Gruppe eine auffallende Rolle spielt.

Eine andere Reihe von Erscheinungen, die höchst wahrscheinlich ebenfalls auf sterische Einflüsse zurückzuführen sind, knüpft an die S. 107 in Heft II erwähnte Pasteur'sche Spaltung optischer Antipoden durch Organismen an. Wie Emil Fischer fand, läfst sich diese Spaltung ebenfalls aufserhalb des Organismus vermittelst Enzymen ausführen, indem z. B. das β-Methylglucosid der *d*-Glucose von Emulsin leicht in Methylalkohol und Traubenzucker zerlegt wird, während das β-Methyl-*l*-Glucosid unverändert bleibt. Als Bild des sterischen Einflusses wurde hierbei bekanntlich der Vergleich mit Schlofs und Schlüssel vorgeführt [1]). Ganz neulich wurde ein weiterer Schritt auf diesem Gebiete von Marckwald und Mc. Kenzie [2]) gethan, indem sie fanden, dafs die *d*-Mandelsäure von dem der Konstitution nach bekannten linksdrehenden Menthol (die Konstitution der Enzyme liegt bekanntlich im Dunkeln) schneller in Ester verwandelt wird, als die *l*-Mandelsäure.

§. 3. Die Entstehung von ganz neuen chemischen Eigenschaften durch gewisse Atomgruppierungen.

Die Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Konstitution lassen sich in vielen Fällen ziemlich befriedigend, allerdings nur qualitativ, auf die bis dahin hervorgehobenen beiden Regeln zurückführen: Elemente bringen in komplizierte Verbindungen die Eigenschaften mit hinein, welche sie in einfachen Derivaten zeigen, werden aber dabei von den anderen mit

[1]) Siehe u. A. Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 60. — [2]) Berl. Ber. **32**, 2130; Fischer und Windaus, ibid. **33**, 345.

Digitized by Google

im Molekül vorhandenen Elementen beeinflufst. Dafs hiermit jedoch nur ein vorläufiger Einblick erzielt ist, zeigt sich beim Scheitern jeden Versuches, den genannten Regeln eine quantitative Gestaltung zu geben, welche sich den Thatsachen rechnerisch anschliefst. Die Bildungswärme z. B. läfst sich nicht scharf aus Bindungswärmen additiv erhalten (S. 94), weil die Intensität der Bindung zweier Atome von den anderen mit vorhandenen beeinflufst wird. Diese Einflüsse lassen sich dann zwar gruppieren und unter bestimmte Gesichtspunkte bringen, aber wiederum nicht quantitativ im voraus feststellen; vielmehr sind auf diesem Gebiet nur annähernde Regelmäfsigkeiten hervorzuheben, die in vielen Fällen im Stiche lassen. Zu einem Rechenversuch würde z. B. der Einfluſs des Chlors auf die Stärke der chlorsubstituierten Essigsäuren einladen. Die Haftenergie des Chlors für negative Elektricität ist bekannt (S. 82), und mufs wohl berechenbar mit der durch dessen Eintreten erfolgten Zunahme der Bildung von negativen Ionen, d. i. mit dem Anwachsen der Dissociationskonstante bei den chlorsubstituierten Essigsäuren zusammenhängen. Dafs hierbei aber noch bis jetzt ganz verhüllte Faktoren zu berücksichtigen sind, zeigt u. a. die Thatsache, dafs Eintreten von Sauerstoff, der ziemlich allgemein einen sogen. negativen Einfluſs ausübt, also Säurecharakter veranlafst oder hebt, die Ameisensäure umgekehrt in die schwächere Kohlensäure überführt. Dieser also ebenfalls hier vorliegende Rest von nicht unter die zwei Hauptgesichtspunkte zu bringenden Thatsachen stellt sich wohl am klarsten heraus in denjenigen Fällen, in denen eine gewisse Atomgruppierung chemische Eigenschaften veranlafst, die aus den zusammenstellenden Atomen und deren gegenseitigen Beeinflussung sich nicht entfernt erwarten liefsen.

Zunächst sind in dieser Beziehung wohl diejenigen Fälle hervorzuheben, wo ein Element neue Valenzen zur Geltung bringt. Das am meisten bekannte Beispiel davon sind wohl die mit Kali vergleichbaren Ammoniumbasen, wie z. B. das Tetramethylammoniumhydroxyd, $(H_3C)_4NOH$, wo der Stickstoff mit einer vierten und fünften Valenz in Wirkung tritt. Die Vergleichbarkeit mit Kali, welche sich auf den stark positiven Charakter des

Digitized by Google

Radikals $(H_3C)_4N$ zurückführen läfst, wäre hier allerdings durch den positiven Einfluſs der wasserstoffreichen Methylgruppen zu deuten und ähnliches liefse sich anführen zur Erklärung derselben Verhältnisse bei den entsprechenden Derivaten von Arsen und Phosphor, während unter diesen Gesichtspunkt auch noch die Sulfoniumbasen, wie Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(H_3C)_3SOH$, zu bringen wären.

Dieser Erklärungsversuch scheitert jedoch z. B. beim Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, ebenfalls eine starke Base, worin zwar ebenfalls neue, von Jod ausgehende Valenzen eine Rolle spielen; dieselben sind aber hier an Phenyl gebunden, das sonst immer einen negativen Einfluſs ausübt und so bleibt, um mit dem Entdecker Viktor Meyer[1]) zu sprechen, die Thatsache erstaunlich:

1. daſs Jod sich als basenbildendes Element erweist;
2. daſs eine Verbindung, welche nur aus Hydroxyl und den sonst negativ wirkenden Radikalen Jod und Phenyl besteht, die Eigenschaften einer alkalischen Base besitzt;
3. daſs das Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der „Ammonium“- und „Sulfonium“-Basen nicht teilnimmt, vorzugsweise befähigt erscheint, Jodoniumbasen zu erzeugen;
4. daſs die neuen Verbindungen die gröſste Ähnlichkeit mit den Abkömmlingen gewisser schwerer Metalle, zumal des Thalliums, zeigen.

Aber auch ohne daſs neue Valenzen zur Geltung kommen, zeigen gewisse Atomgruppierungen ganz auffällige, unerwartete chemische Eigenschaften. Man denke nur an die von Demole aufgefundene leichte Oxydationsfähigkeit des unsymmetrischen Dibromäthylens, H_2CCBr_2, und seiner Analogen, welche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermögen, im erwähnten Fall unter Bildung von Bromacetylbromid, $H_2CBrCOBr$. Man denke schliefslich an das Aufsehen, welches Viktor Meyers Entdeckung des Thiophens, C_4H_4S, veranlafste, und die Thatsache,

[1]) Berl. Ber. 25, 506.

Digitized by Google

daſs Ersatz von der Gruppe C_2H_2 durch Schwefel in Benzol dessen Eigenschaften so wenig ändert, daſs die Darstellung und Eigenschaften der Thiophenderivate zum Teil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate sind.

Ausgehend, im Anfang dieser Arbeit, von den einfachen, sich den physikalischen Grundsätzen anschlieſsenden chemischen Gleichgewichtserscheinungen, sind wir also hier am Schlusse des Werkes angelangt bei den geheimnisvollen Verhältnissen, wo nur der wundervolle Instinkt des Chemikers den Weg zu finden weiſs.

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Ansichten über die organische Chemie.

Von Dr. J. H. van 't Hoff.

gr. 8. geh. Zwei Theile in einem Bande. Preis 16 ℳ 80 ₰

Die Lagerung der Atome im Raume

von J. H. van 't Hoff.

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit einem Vorwort

von Dr. Johannes Wislicenus,

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Mit 19 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 4 ℳ, geb. 4,60 ℳ

Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Von Prof. Dr. H. Erdmann

in Halle.

Mit 276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. gr. 8. Preis geb. 18 ℳ

Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie

unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedlaender-Wien, C. Haeussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märcker-Halle, F. Röhmann-Breslau, K. Seubert-Hannover, herausgegeben von

Richard Meyer

Braunschweig.

Achter Jahrgang. 1898.

Preis geh. 14 ℳ; in Calico geb. 15 ℳ; in Halbfranz geb. 16 ℳ

Gasanalytische Methoden

von Dr. Walther Hempel,

Professor an der technischen Hochschule zu Dresden.

Dritte Auflage. Mit 127 Abbildungen. 8. Preis geh. 8 ℳ, geb. 10 ℳ

Das optische Drehungsvermögen

organischer Substanzen

und dessen praktische Anwendungen

bearbeitet von

Dr. H. Landolt,

Professor der Chemie an der Universität zu Berlin.

Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner, Dr. F. Schütt, Dr. L. Berndt, Dr. T. Posner.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen.

gr. 8. Preis geb. in Calico 18 ℳ, in Halbfranz 19 ℳ.

Digitized by Google

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Tabellarische Uebersicht der Mineralien

nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet

von **P. Groth.**

Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage.

4. geh. Preis 7 ℳ.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Erster Band. **Physikalische und theoretische Chemie.**

Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage.

= Vollständig erschienen. =

Erste Abtheilung: Physikalische Lehren von Prof. Dr. A. Winkelmann. Mit Holzstichen und einer farbigen Tafel. Preis 13 ℳ.

Zweite Abtheilung: Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie von Prof. Dr. A. Horstmann. Preis 13 ℳ.

Dritte Abtheilung: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von Prof. Dr. A. Arzruni, Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. G. Krüss und Dr. H. Krüss, Dr. W. Marckwald, Prof. Dr. R. Přibram, Dr. E. Rimbach, Dr. O. Schönrock, herausgegeben von Prof. Dr. H. Landolt. Preis 18 ℳ.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie

von **Prof. Dr. A. Bernthsen,**

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Siebente Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Eduard Buchner,

Professor an der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 ℳ, geb. 10,80 ℳ.

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

Geh. Regierungsrath,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Erster Band. **Anorganische Chemie.** Vierte vermehrte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 20 ℳ, geb. 22 ℳ.

Zweiter Band. **Organische Chemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 35 ℳ, geb. 37,50 ℳ.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google